BAND 129 NOVEMBER 1952 HEFT 1

UNIVERSITY OF HAWAII LIBRARY
JAN 31 '53

KOLLOID ZEITSCHRIFT

ZEITSCHRIFT FÜR REINE UND ANGEWANDTE KOLLOIDWISSENSCHAFT

Organ für das Gesamtgebiet der wissenschaftlichen und technischen Kolloidchemie und Kolloidphysik und für die Veröffentlichungen der Kolloid-Gesellschaft

zur Zeit vereinigt mit den

KOLLOID-BEIHEFTEN

Herausgegeben von

LOTHAR HOCK
MARBURG/LAHN

F. HORST MÜLLER
MARBURG/LAHN

Patentteil: **J. REITSTÖTTER,** München

INHALT

Antropoff, A. von, (Bonn-Ebstorf), Untersuchungen über die Adsorption von Gasen von kleinsten bis zu höchsten Drucken, III. Teil: [Die Adsorptionsisothermen der Edelgase und von Stickstoff bei Drucken unterhalb einer Atmosphäre] (mit 12 Abb.) 1

—, IV. Teil: [Die Adsorptionsisothermen von Argon und Stickstoff bis zum Druck von 400 kg/qcm] (mit 6 Abb.) 11

Aus dem Institut für theor. Hüttenkunde und phys. Chemie an der Technischen Hochschule Aachen

Jenckel, E., E. Teege u. W. Hinrichs, Transkristallisation in hochmolekularen Stoffen (mit 6 Abb.) 19

Aus der Chemischen Abteilung am Hygienischen Institut der Universität Kiel

Thiele, H. u. H. Lamp, Über die Spinnbarkeit kolloider Lösungen (mit 16 Abb.) 25

Aus der Kolloidabteilung des Institutes für physikalische Chemie der Technischen Hochschule Hannover

Scheele, W. u. W. Meine, Dielektrische Messungen an den Lösungen einiger Sulfamidderivate (mit 7 Abb.) 39

Aus dem Physikalisch-chemischen Institut der Universität Marburg

Müller, F. H. u. K. Huff, Relaxationserscheinungen an monomolekularen Filmen [Beitrag zu den mechanischen Eigenschaften von gespreiteten Schichten] (mit 7 Abb.) . . . 49

Tagungsberichte

Gruner, E., (Mettlach/Saar), Hauptversammlung der Deutschen Keramischen Gesellschaft e. V. in Goslar vom 23.—27. 9. 1952 . 51

Auerbach, R., (Berlin NW 87), Bericht über die 2. Rheologen-Tagung in Berlin vom 24.—27. 9. 1952 52

Berichtigung

Dvornik, I. u. E. Herrmann, (Zagreb), Über den Mechanismus der aggregierenden Wirkung von Mehl oder Stärke auf das disperse System Rotschlamm in Aluminatlösung (Kolloid-Z. 128, 75, 1952) 53

Bücherbesprechungen 54

Referate 55

VERLAG VON DR. DIETRICH STEINKOPFF · DARMSTADT

Mitarbeiter-Bedingungen:

Manuskripte werden von den Herausgebern und dem Verlag entgegengenommen. Originalbeiträge, wissenschaftliche Kurzberichte und Tagungsberichte werden an Herrn **Prof. Dr. F. H. Müller, Marburg/Lahn, Calvinstr. 14,** Buchbesprechungen, Referate, Sammelreferate und sonstige redaktionelle Mitteilungen an Herrn **Prof. Dr. L. Hock, Krofdorf b. Gießen,** Patentberichte an Herrn **Prof. Dr. Dr. J. Reitstötter, München 15, Pettenkoferstr. 21** erbeten.

Die Manuskripte müssen gut leserlich und einseitig mit Schreibmaschine geschrieben sein. Die Herausgeber bitten die Autoren, den **Text** bei Originalarbeiten präzis und kurz abzufassen, eine Wiederholung von schon veröffentlichten Tatsachen zu vermeiden — es genügt meist in wenigen Worten an solche Tatbestände zu erinnern und die Orte zum Nachlesen zu zitieren — die Arbeit klar zu gliedern, Ergebnisse entweder in Abbildungen oder in Tabellen zu bringen, für der Vollständigkeit halber notwendige, insbesondere versuchstechnische Einzelheiten sich des Kleindrucks zu bedienen und am Schluß eine kurze Zusammenfassung des Inhaltes zu geben. **Literaturangaben** sollen bei Zeitschriften nur Autorennamen, Bezeichnung der Zeitschrift, Bandzahl, Seite und Erscheinungsjahr, bei Büchern den Titel, Erscheinungsort und Jahreszahl enthalten.

Abbildungen müssen möglichst als klischierfähige Zeichnungen beigegeben sein, wobei die **Beschriftungen** mit weichem Bleistift einzutragen sind, so daß sie vom Verlagszeichner in passender Größe und gleichmäßig in die gezeichneten Kurven und Figuren eingetragen werden können. Abbildungen müssen Legenden haben. — Ganz besonders ist auf deutlichste Schreibung der **Formeln** zu achten, evtl. mit entsprechenden Hinweisen bei besonderen Buchstabenwünschen und fremden Buchstaben, z. B. griechischen Buchstaben und Indices.

Die Innehaltung dieser Vorschriften bedingt wesentlich verminderte Korrekturzeiten und -kosten. Bei Beiträgen aus Übersee sind sie unbedingtes Erfordernis, da zur Vermeidung langer Erscheinungsfristen die Korrektur hier von einem Beauftragten gelesen werden kann. Verlag und Herausgeber behalten sich im Falle der Nichterfüllung dieser Bedingung Rücksendung des Manuskriptes zur entsprechenden Überarbeitung an den Autor vor.

Wissenschaftliche Kurzberichte, die eine rasche Sicherung der Priorität in den einschlägigen Gebieten ermöglichen, sollen möglichst einen Umfang von 1 höchstens 2 Schreibmaschinenseiten besitzen und keine oder nur ganz wenige Abbildungen enthalten.

Der Inhalt aller Originalarbeiten und Kurzmitteilungen muß wesentlich Neues bringen und bisher unveröffentlicht sein.

Der Verlag behält sich das ausschließliche Recht der Vervielfältigung und Verbreitung der in dieser Zeitschrift erscheinenden Originalarbeiten während der gesetzlichen Frist vor. Es ist ferner ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlags nicht gestattet, Photokopien, photographische Vervielfältigungen, Mikrofilme u. ä. von den Zeitschriften, von einzelnen Beiträgen oder von Teilen daraus anzufertigen.

Die Kosten für **nachträgliche Autorenkorrekturen** erreichen häufig ein für den Verlag untragbares Maß. Autorenkorrekturen-Kosten können nur bis zu einem Betrag von 10% der gesamten Satzkosten vom Verlag getragen werden. Es wird deshalb gebeten, nur wirklich satzfertige Manuskripte einzureichen.

Herausgeber und Verlag empfehlen im Interesse schnellster Verarbeitungsmöglichkeit der eingehenden Manuskripte die strikte Innehaltung der Mitarbeiter-Bedingungen.

Autoren von Originalarbeiten und Wissenschaftlichen Kurzberichten erhalten bis zu **75 Sonderdrucke** kostenlos, weitere Exemplare werden nur auf besonderen Wunsch und gegen Berechnung geliefert.

In jedem Falle wird der Eingang einer Arbeit sogleich bestätigt. Über die Annahme eines Manuskriptes zur Veröffentlichung wird dem Autor anschließend Mitteilung gemacht. Die Arbeiten gelangen im allgemeinen in der Reihenfolge des Eingangs zum Abdruck.

Geschäftliche Bedingungen:

Die Kolloid-Zeitschrift erscheint monatlich mit einem Heft im Umfang von durchschnittlich 4—5 Druckbogen, 3 Hefte bilden einen Band. Preis des Bandes DM 24,—. Im Jahr erscheinen 4—5 Bände. Die Mitglieder der Kolloid-Gesellschaft erhalten die Kolloid-Zeitschrift zum Vorzugspreis mit 20 Prozent Ermäßigung. Die Zeitschrift ist durch alle Buchhandlungen des In- und Auslandes sowie direkt durch den Verlag zu beziehen. — Alle geschäftlichen Mitteilungen wegen Abonnement usw. werden an den **Verlag Dr. Dietrich Steinkopff, Darmstadt, Holzhofallee 35,** Telefon 2966, erbeten. Ebenso wird gebeten, Bücher zur Besprechung an den Verlag einzusenden. Schriftverkehr betreffend Anzeigen ist direkt mit der **Anzeigenverwaltung Dr. Karl Niedermeyer, Frankfurt a.M.-West,** Georg-Speyer-Straße 76, Fernruf 75036 (Postscheck Frankfurt a.M. 19383) zu führen.

Zahlungen für den Verlag Dr. Dietrich Steinkopff, Darmstadt, können auf nachstehende Konten geleistet werden Postscheckkonto Frankfurt/M. Nr. 95697, Süddeutsche Bank Darmstadt 46626 oder Städt. Kreissparkasse Darmstadt 3169

Abkürzung des Titels dieser Zeitschrift für Literaturnachweise: Kolloid-Z.

KOLLOID-ZEITSCHRIFT
zur Zeit vereinigt mit den Kolloid-Beiheften
Band 129 November 1952 Heft 1

Untersuchungen über die Adsorption von Gasen von kleinsten bis zu höchsten Drucken

III. Die Adsorptionsisothermen der Edelgase und von Stickstoff bei Drucken unterhalb einer Atmosphäre

Von A. von Antropoff, Bonn-Ebstorf

Mitarbeiter: H. A. Propfe, K. Weil, F. Kalthoff, L. Schmitz und G. Ritter Hänel von Cronenthall

Mit 12 Abbildungen

(Eingegangen am 18. Juni 1952)

Das Ziel dieser Untersuchungen ist, die Gesetze der Adsorption von kleinsten bis zu höchsten Drucken unter den einfachsten Bedingungen experimentell und theoretisch zu ermitteln, um damit eine Gleichung für die Adsorptionsisothermen zu gewinnen, die für diese etwa die gleiche Bedeutung hat, wie die Gleichung von van der Waals für den Zustand der Gase. In Abhandlung I (1)) wurde die Gleichung von Langmuir einer mathematischen Analyse unterzogen, in II (2) die theoretische Gültigkeit der Gleichung durch Berücksichtigung des Eigenvolums der Molekeln auch in der Gasphase bis zu „unendlich" hohen Drucken oder bis zu dichtester Kugelpackung der Gasmolekeln erweitert. Die vorliegende Abhandlung III bringt die experimentellen Ergebnisse unserer Untersuchungen über die Adsorption der Edelgase und von Stickstoff bei Drucken unterhalb einer Atmosphäre. IV wird die experimentellen Ergebnisse für die Adsorption von Argon und Stickstoff von 1—400 Atmosphären, V die Adsorptionswärme von Argon und VI die Anwendung der theoretischen Ergebnisse von I und II auf die experimentell erhaltenen Werte bringen (3). In VII ist geplant, die theoretischen Ergebnisse auf die experimentellen Ergebnisse anderer Forscher anzuwenden.*

Inhaltsverzeichnis

A. Einleitung
1. Grundsätzliches über Versuchsmaterial und Versuchsbedingungen.
2. Übersicht über die Versuche.

B. Versuchsmaterial, Apparatur und Ausführung der Versuche.
3. Das Versuchsmaterial. a) Adsorbende; b) Adsorbens.
4. Apparatur.
5. Gang der Messungen und Berechnungen.

C. Versuchsergebnisse.
6. Helium, Neon, Argon, Krypton und Xenon bei mittleren Drucken.
7. Argon, Krypton und Stickstoff bei kleinen Drucken.
8. Argon und Stickstoff bei 0° C unterhalb einer Atmosphäre.
9. Einfluß der Entgasungstemperatur der Kohle auf das Adsorptionsvermögen.
10. Einfluß der angenommenen Dichte der Kohle auf die berechneten Werte.
11. Die 0°-Argon-Isotherme mit der bei 380° entgasten Kohle.

D. Zusammenfassung.

A. Einleitung

1. Grundsätzliches über Material und Versuchsbedingungen

Für den Zweck unserer Untersuchung, die Gesetze der Adsorption von kleinsten bis zu höchsten Drucken unter einfachsten Bedingungen festzustellen, müßte als Adsorbens ein Stoff mit einfachem Atomgitter und homogener Oberfläche dienen. Wir wählten eine aktive Kohle, weil deren hohe Aktivität genaue Messungen gestattet, diese Aktivität sich durch wiederholte Beladung und Entgasung nicht ändert, und weil der Kohlenstoff ein Atomgitter bildet. Daß die Oberfläche in bezug auf die Adsorption nicht homogen ist, mußte in den Kauf genommen werden, da es allein schon wegen der kristallographisch verschiedenen Flächen und der verschiedenen Aktivität von Flächen, Kanten und Ecken bezüglich der Adsorption wahrscheinlich überhaupt keine homogenen Oberflächen gibt.

Als Adsorbende erfüllen die Edelgase die Forderung der „einfachsten Bedingungen" am besten, weil sie Kugelgestalt und keine permanenten Dipole haben und eine Chemosorption ausgeschlossen ist. Fast die gleichen Eigenschaften haben für die Adsorption die Stickstoffmolekeln, weshalb wir auch einige Stickstoffisothermen aufgenommen haben.

Um Komplikationen durch Kondensation zu vermeiden, wurden alle Versuche über den kritischen Temperaturen ausgeführt.

*) Wir zitieren die Arbeiten (1) und (2) des Literaturverzeichnisses am Schluß im Text mit I und II.

2. Übersicht über die Versuche

Die Versuche zerfallen in drei Teile: Wir begannen mit der Bestimmung der Adsorption der Edelgase von Helium bis Xenon bei Drucken von 1 bis 700 Torr und Temperaturen von —196° C bis + 20° C. (4), [6]*).

Es erwies sich als notwendig, die bei den kleinsten Drucken erhaltenen Werte einer Nachprüfung zu unterziehen, einerseits weil sich Gründe ergaben an ihrer Genauigkeit zu zweifeln, und andererseits, weil der Grenzwert des Verhältnisses von adsorbierter Menge zum Druck

$$\left(\underset{p \to 0}{Lim}\ A/p = q\,V/R\,T = a\right) \qquad [1]$$

die Konstante a der Langmuirsche Gleichung liefert [II, S. 40]. Es wurde deshalb die Apparatur für die genaue Bestimmung kleiner adsorbierter Mengen abgeändert. Mit dieser wurden die Isothermen des Argons und die 0°-Isothermen von Krypton und Stickstoff im Druckgebiet von 0,01 bis 7 Torr neu aufgenommen [7] (5). Die Versuche bestätigten den Verdacht, daß die anfangs erhaltenen Werte einen systematischen, mit abnehmenden Drucken wachsenden Fehler enthielten.

Es sollten deshalb mit einer verbesserten Apparatur, die genaue Messungen von etwa 0,01 bis 760 Torr gestattete, alle Isothermen neu aufgenommen werden. Mit dieser Apparatur wurden die 0°-Isothermen von Argon und Stickstoff neu bestimmt [8] (6). Die Fortsetzung der Versuche wurde durch Kriegs- und Nachkriegsereignisse verhindert.

B. Versuchsmaterial, Apparatur und Ausführung der Versuche

3. Das Versuchsmaterial

a) Die Adsorbende

Wie auf Seite 1 begründet wurde, haben wir als Adsorbende die Edelgase und Stickstoff benutzt.

Argon wurde uns in einer Reinheit von 99,6% in Stahlflaschen von der Linde-Gesellschaft geliefert, Helium, Neon, Krypton und Xenon vom Werk Griesheim Elektron. Die Reinheit wurde laufend spektroskopisch und mit der Stockschen Schwebewaage kontrolliert. Sie betrug wenigstens 99%. Nötigenfalls erfolgte noch eine Nachreinigung durch fraktionierte Sublimation. Der Stickstoff wurde durch Erhitzen von mit Sand vermischtem Natriumazid im Vakuum gewonnen, wobei die ersten entweichenden Gasmengen verworfen wurden.

b) Das Adsorbens

Aus den S. 1 dargelegten Gründen wählten wir als Adsorbens Kohlenstoff, und zwar in der Form der aktiven „AKTII-Kohle" vom Bayerwerk, Leverkusen, in einigen Versuchen [8] auch die Carbotox-E-Kohle der Lurgi-Werke. Wie erwähnt, war es eine Hauptforderung unserer Untersuchung, daß die Versuche stets mit dem gleichen und gleich vorbehandelten Adsorbens ausgeführt wurden.

In den ersten Versuchsreihen [6, 7] erfolgte die Entgasung der Kohle bei 380° C im Vakuum. Hierbei werden „ohne Ende" Gase abgegeben, die das Spektrum der Kohlenwasserstoffe zeigen, so daß es unmöglich ist, ein Hochvakuum zu erhalten. Dieses tritt aber sofort ein, wenn man bei fortgesetztem Pumpen die Temperatur auf 320° C sinken läßt. In den Versuchen [6] und [7] wurde die Kohle in dieser Weise vorbehandelt. Nachdem wir aber festgestellt hatten, daß die Aktivität der Kohle für Argon noch um 4—5% steigt, wenn man bei 600° entgast, sind wir in den Versuchen [8] und später bei dieser Entgasungstemperatur geblieben. Beim Vergleich der erhaltenen Isothermen ist dieser Unterschied zu berücksichtigen.

Es wurde stets so verfahren, daß die Kohle anfangs bei 380 bzw. 600° C entgast, zwischen den Versuchen aber bei nur 320° im Vakuum abgeheizt wurde. Als Kontrolle dafür, daß die Aktivität sich durch die Aufnahme der Isothermen und die Entgasungen nicht geändert hatte, wurde stets zu Beginn und am Schluß einer Versuchsreihe die 0°-Argonisotherme aufgenommen. Unterschiede waren nicht festzustellen.

4. Die Apparatur

Abb. 1 zeigt die Apparatur, die in den letzten Versuchsreihen [8] benutzt wurde und zwei Büretten B_1 und B_2 zur Messung kleinerer und größerer Gasmengen enthielt. Sie waren mit Wassermänteln versehen, die in der Abbildung nicht angegeben sind. M_1 und M_2 sind geschlossene Quecksilbermanometer, deren Vakuumschenkel über Hahn 1 an die Quecksilber-Dampfstrahlpumpe angeschlossen sind. M_3 ist ein offenes Manometer zur Kontrolle der Gasmenge in dem Vorratskolben V und M_4 ein McLeod-Manometer. Eine eingeschmolzene Glasfritte verhinderte in diesem das Aufsteigen des Quecksilbers im linken Niveaurohr während der Messungen und damit eine Veränderung von Druck und Volumen des Gases. Mit Hilfe des Kolbens E mit ausgewogenem Volum wurden die Volumen der anstoßenden Teile der Apparatur nach Boyle-Mariotte bestimmt. Das Gefäß A aus Duraxglas enthielt die aktive Kohle. Es wurde vor dem Ansetzen bis zum Hahn 4 mit Quecksilber ausgewogen. Nach der Füllung mit der Kohle wurde der übrige Raum mit Glasperlen und einem Glasstab möglichst ausgefüllt. Mittels des Schliffes konnte das Gefäß für die Messungen senkrecht gestellt und von einem Bad von der gewünschten Temperatur aufgenommen werden. Zur Abheizung wurde es horizontal gestellt und ein elektrischer Widerstandsofen drüber geschoben. Zur Kontrolle der Reinheit diente ein Geisslerrohr und eine angeschlossene, im Bild nicht gezeigte Schwebewaage von Stock und Ritter (7), durch die in den Versuchen [6] die Reinheit der Edelgase geprüft wurde. Das Rohr N_2 enthielt Natriumazid zur Gewinnung des Stickstoffs in den Versuchen [8]. Die Bewegung des Quecksilbers in der Töplerpumpe T und in den Gefäßen G_1—G_3 erfolgte

*) Die Ziffern in runden Klammern verweisen auf die Literaturangaben am Schluß, in eckigen Klammern auf die Abschnitte dieser Arbeit.

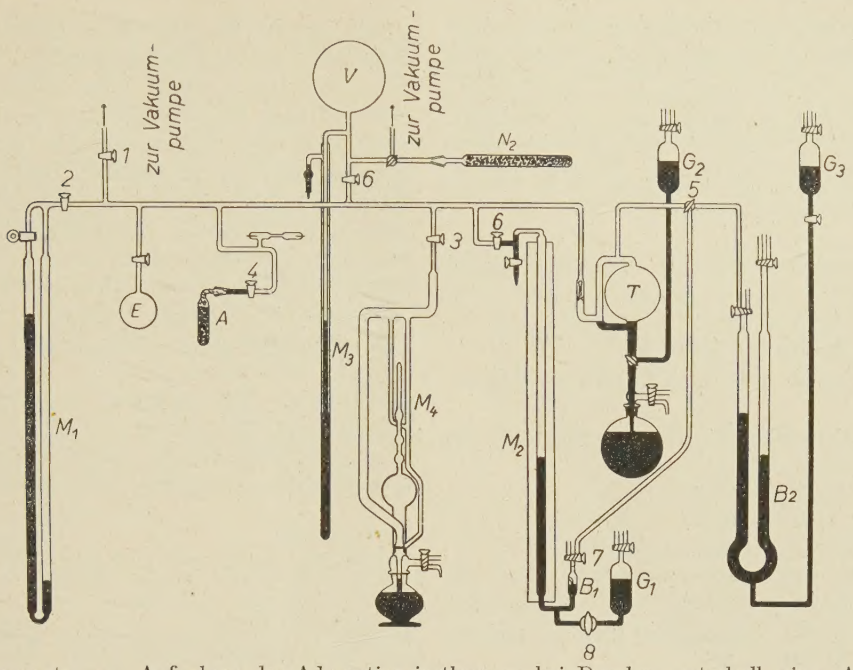


Abb. 1. Apparatur zur Aufnahme der Adsorptionsisothermen bei Drucken unterhalb einer Atmosphäre

mittels einer angeschlossenen Wasserstrahlpumpe. Für die Genauigkeit der Messung der Gase mit der Ramsay-Bürette B_1 ist die Form der „Spitze" in ihr von Bedeutung, und es sind von Ramsay und anderen verschiedene Vorschläge zu deren Herstellung gemacht worden. Nach unseren Erfahrungen ist es sehr schwer, eine scharfe Glasspitze zu erhalten. Viel leichter ist es, eine scharfe Schneide mit Hilfe eines feinen Schleifsteins herzustellen. Dabei bekommt diese leicht die Form eines flachen Bogens, was von Vorteil ist. Denn bei einer geraden, horizontalen Schneide ist es schwer zu beurteilen, ob diese die Quecksilber-Oberfläche nur berührt oder in diese eintaucht. Dagegen ist es mit Hilfe einer Lupe leicht, die bogenförmige Schneide und ihr Spiegelbild bis auf 0,01 mm genau zur Berührung zu bringen. Bei einem Volum der Bürette von 2 ccm und einem Querschnitt von 1 cm^2 ergibt das eine Genauigkeit von 0,05%. (Eine weitere Verbesserung der Bürette, die besonders auch ihre Eichung betrifft, wird Teil IV bringen.)

Für die Druckbestimmungen benutzten wir die ausgezeichnete, von G. R. Schultze und K. L. Müller (8) beschriebene Anordnung: Die hinter dem Steigrohr des Manometers M_2 angebrachte Millimeterskala aus Spiegelglas läßt sich mit Hilfe einer Mikrometerschraube vertikal verstellen. Vor Beginn der Versuche wird bei geöffneten Hähnen 6, 7 und 8 der Quecksilberstand in M_2 und B_1 unter die Marke in der Bürette gesenkt und Hahn 8 geschlossen. Nach Evakuierung der Bürette und des Niveaurohres läßt man das Quecksilber in der Bürette durch vorsichtiges Öffnen von Hahn 8 langsam bis zur Berührung von Schneide und deren Spiegelbild ansteigen, worauf Hahn 8 geschlossen wird. Dann wird mit Hilfe der Mikrometerschraube der 0-Strich der Skala auf das Niveau der Quecksilberoberfläche eingestellt. Nun braucht man bei weiteren Messungen der Gase nur noch die Höhe der Quecksilbersäule auf der Skala abzulesen, und das Manometer befindet sich außerhalb des Wasserbades der Bürette. Dabei sind Fehler in der Druckbestimmung infolge von Kapillardepression des Quecksilbers automatisch ausgeschaltet.

5. *Gang der Messungen und Berechnungen*

In unseren ersten Versuchsreihen [6] haben wir, wie das gewöhnlich geschehen ist, die Punkte jeder Isotherme nacheinander bestimmt, indem schrittweise mehr und mehr Gas abgepumpt oder zugefügt wurde. Die adsorbierte Menge ergibt sich dann für jeden Punkt als die Differenz zwischen der Gesamtmenge des Gases in der ganzen Apparatur und dem nicht adsorbierten Teil. Diese Methode hat die Nachteile, daß erstens die adsorbierte Menge als Differenz zwischen zwei größeren Mengen erhalten und damit die Ungenauigkeit vergrößert wird, zweitens ein Fehler sich durch alle Punkte einer Isotherme fortpflanzen kann, und schließlich, daß es schwer ist, die ganze Apparatur mit allen Rohrverbindungen in einem Thermostat unterzubringen. In den Versuchen [7] und [8] haben wir deshalb alle Punkte jeder Isotherme unabhängig voneinander mit neuen Füllungen ausgeführt. Diese Methode ist zwar etwas zeitraubender, aber dafür genauer, und die Lage aller Punkte auf einer kontinuierlichen Kurve bietet eine erhöhte Sicherheit für die Genauigkeit der Messungen. Um Fehler durch verschieden gutes Evakuieren der Apparatur zu vermeiden, wurde in allen Versuchen bis auf 10^{-5} Torr evakuiert.

Zur Ausführung eines Versuches wurde nach Evakuierung der Apparatur der Kolben V bis annähernd Atmosphärendruck mit einem der Gase gefüllt und Verbindung mit der übrigen Apparatur hergestellt. Nach Einstellung des Adsorptionsgleichgewichtes, was je nach Temperatur und Druck 5—30 Minuten erforderte, wurde der Druck, wenn er weniger als 5 Torr betrug, am „Mc Leod" M_4, wenn er höher war, am Manometer M_1 abgelesen. Bei einem Teil der Messungen wurde das Gleichgewicht von kleineren Drucken aus erreicht, bei anderen von höheren. Letztere sind in [8], Abb. 8, durch einen kurzen Strich nach oben gekennzeichnet. Die Lage der Punkte auf stetigen Kurven oder Geraden zeigt, daß das Gleichgewicht stets erreicht war. (Zu beachten ist, daß bei Gasgemischen oder verunreinigten Gasen sich ein Druckgleichgewicht ebenso schnell einstellen würde wie mit reinem

Gase, die darauf folgende Einstellung des Konzentrations- und Adsorptionsgleichgewichtes aber viel mehr Zeit beanspruchen würde!) Nach Einstellung des Gleichgewichtes wurde das Adsorptionsgefäß A mit dem Hahn 4 verschlossen und die übrige Apparatur evakuiert. Darauf wurde Hahn 4 geöffnet, das horizontal gestellte Kohlerohr bis 320° erwärmt und mit der Töplerpumpe T alles Gas, je nach der Menge, in die Bürette B_1 oder B_2 gepumpt und gemessen.

Die Berechnung der Versuche ist in dieser Ausführung besonders einfach. Wir brauchen folgende Bezeichnungen:

G_K: Gewicht der Kohle in g,
A: Von 1 g Kohle adsorbiertes Gas in nccm,
N_V: Abgepumptes, in Bürette B_1 oder B_2 gemessenes Gas in nccm,
n_V: dasselbe, geteilt durch G_K,
V_K: Volum von G_K Gramm Kohle,
v_K: Volum von 1 Gramm Kohle
V: Volum des Adsorptionsgefäßes bis Hahn 4 nach Abzug des Volums der Füllung mit Glasperlen und Glasstab,
v: V geteilt durch G_K.

Mit diesen Bezeichnungen erhalten wir für die von 1 g Kohle adsorbierte Gasmenge, soweit wie die idealen Gasgesetze gelten:

$$A = \left[Nv - (V - V_K)\frac{p \cdot 273{,}2}{760 \cdot T}\right] \cdot \frac{1}{G_K} \qquad [2]$$

oder

$$A = nv - (v - v_K)\frac{p \cdot 273{,}2}{760 \cdot T} \qquad [2']$$

So wurden die Versuche [7] und [8] berechnet. Die Versuche [6] in üblicher Weise etwas anders, da in diesen die Punkte jeder Isotherme durch sukzessives Abpumpen oder Zufügen von Gas gewonnen wurden.

Die obigen Gleichungen gelten streng genommen nur für die „differentielle Adsorption" [I, 249, II, 36, Kolloid-Z. 125, 41, 1952]. Wir können aber bei den vorliegenden Drucken den Unterschied zwischen differentieller und absoluter Adsorption vorläufig vernachlässigen und beide Größen mit A ohne Index bezeichnen.

Eine Schwierigkeit bereitet die Bestimmung des Volums der Gasphase im Adsorptionsgefäß bzw. des Volums der Kohle V_K oder v_K, in das die Gasmolekeln nicht eindringen können. Denn dieses Volum hängt von der Größe und der Form der Gasmolekeln ab und ist deshalb von Gas zu Gas verschieden. Einwandfreie Werte würde man durch eine pyknometrische Bestimmung mit dem verflüssigten Gas als Pyknometerflüssigkeit erhalten. Das für das Gas nicht zugängliche Volum könnte auch nach Boyle-Mariotte bei einer Temperatur bestimmt werden, bei der das Gas praktisch nicht adsorbiert wird. Die Ausführung ist mit Helium besonders einfach und üblich, da das Helium bei Zimmertemperatur praktisch nicht adsorbiert wird. Auch in unseren Versuchen [6] haben wir diese Methode benutzt. Das Ergebnis ist aber, streng genommen, nur für die Bestimmung der Adsorption des Heliums maßgebend. Unsere Versuche, die Dichte wie oben angegeben mit Argon und Stickstoff zu bestimmen, sind im Anfang stecken geblieben. Wir müssen uns deshalb zunächst mit den nach der Heliummethode und pyknometrisch gefundenen Werten der Dichte begnügen. Wir fanden für die

	Dichte	spez. Volum
AKTII-Kohle mit Helium	2,02	0,496
pyknometrisch mit Benzol, Tetrachlorkohlenstoff und Wasser	1,61 bis 1,63, im Mittel	1,62	0,617
Karbotox-E-Kohle pyknometrisch	1,87	0,535

Den Versuchen [6] liegt der mit Helium erhaltene Wert 2,02 der Dichte zu Grunde, während die Berechnungen der Versuche [7] und [8] unter der Annahme der Dichte 1,62 ausgeführt wurden. Wie in [11] S. 9, genauer gezeigt wird, ist der Unterschied im vorliegenden Druckbereich nicht wesentlich.

C. Die experimentellen Ergebnisse

6. Helium, Neon, Argon, Krypton und Xenon bei mittleren Drucken (4))*

Die Apparatur hatte schon K. Peters und K. Weil (9) zur Bestimmung einiger Adsorptions-Isothermen des Argons, Kryptons und Xenons mit einer anderen Kohle bei Drucken bis höchstens 65 Torr gedient und wurde uns freundlichst von der Notgemeinschaft der deutschen Wissenschaft zur Verfügung gestellt. Sie bildete einen Teil der von uns auch weiterhin benutzten, vorhin (S. 2—3, Abb. 1) beschriebenen Apparatur. Es fehlte an ihr noch die Bürette B_1 für die genaue Bestimmung kleiner Gasmengen. In der Ausführung unterschieden sich diese Versuche, wie schon erwähnt wurde, von den folgenden, unter [7] und [8] beschriebenen, dadurch, daß die Punkte jeder Isotherme durch schrittweises Abpumpen oder Zufügen von Gas gewonnen wurden.

In den Abb. 2—9 sind die erhaltenen Adsorptionswerte durch schwarze Kreisflächen dargestellt, und die Isothermen sind möglichst durch die gefundenen Punkte und den 0-Punkt des Koordinatensystems gezogen. Außerdem sind in den Abb. 2, 3, 5, 7 und 9 die p/A-

*) Wir bringen diese Versuche, obgleich die Adsorptionsisothermen aus nicht mehr feststellbaren Ursachen einen mit abnehmendem Druck wachsenden Fehler enthalten und weil eine Wiederholung dieser Versuche nach der Neuaufnahme der 0°-Argon- und Stickstoffisotherme, über die in [8] berichtet wird, abgebrochen werden mußte.

Werte durch Kreise dargestellt. Soweit die Langmuirsche Gleichung gilt, müssen diese entsprechend der Gleichung [I, 253 und II, 50]

$$\frac{p}{a} = \frac{1}{a} + \frac{b}{a}p = \frac{RT}{qV} + \frac{B}{V}p$$

auf Geraden liegen. Wie man sieht, tritt bei fast allen Isothermen mit kleinen, abnehmenden Drucken (aber bei annähernd gleichen Dichten) ein steiler Abfall ein, bei um so kleineren Drucken, je tiefer die Temperatur. Das entspricht zu hohen Adsorptionswerten, wie man besonders deutlich an der — 186°-Helium-Isotherme (Abb. 2) sieht. Am besten wird die Forderung der Langmuirschen Gleichung beim Xenon (Abb. 9) erfüllt, am schlechtesten bei der 0°-Argon-Isotherme (Abb. 5).

Die Abnahme der p/A-Werte mit abnehmendem Druck könnte entweder auf einer Inhomogenität und zunehmender Aktivität der Kohleoberfläche mit abnehmender Bedeckung beruhen, oder auf Versuchsfehlern. Um hierüber zu entscheiden, wurden die Versuchsreihen [7] durchgeführt.

7. Argon, Krypton und Stickstoff bei kleinen Drucken

Wie vorhin erwähnt, sollten die folgenden Versuche zunächst feststellen, ob der abnorme Abfall der p/A-Isotherme mit abnehmenden Drucken in den Versuchen [6] einen realen Grund hat oder auf Versuchsfehlern beruht. Außerdem war es wichtig, die Adsorption bei kleinen Drucken genau zu bestimmen, weil der Lim A/p (S. 2, Gl. [1]) die Konstante a der Langmuirschen Gleichung liefert [II, 17, S. 48].

Aus diesen Gründen wurde in diesen Versuchen die Bürette B_2 des Versuches [6] durch die für die Messung kleiner Gasmengen geeignete Bürette B_1 ersetzt, und die Punkte wurden, wie S. 2 angegeben, unabhängig voneinander mit neuen Füllungen bestimmt. So wurden die Adsorptionsisothermen des Argons bei 5 Temperaturen und von Krypton und Stickstoff bei 0° bei Drucken bis 8 Torr aufgenommen. Die Ergebnisse zeigen die Tabellen 1—3

Tabelle 1
Argon

Nr.	p Torr	A ncem/g	$A:p$ × 100	$p:A$
		0° C		
1	0,94	0,0106	1,16	85,8
2	1,35	0,0159	1,18	84,9
3	2,38	0,0279	1,17	85,3
4	2,98	0,0349	1,18	85,3
5	3,54	0,0406	1,15	87,1
6	4,15	0,0480	1,16	86,4
7	4,31	0,0507	1,18	85,0
8	5,11	0,0582	1,14	87,8
9	5,57	0,0632	1,14	88,1
10	7,90	0,0909	1,13	86,9
		— 16° C		
1	0,72	0,0129	1,80	55,8
2	1,24	0,0222	1,79	55,8
3	1,92	0,0331	1,72	58,0
4	2,70	0,0479	1,77	56,3
5	3,34	0,0555	(1,66)	60,2
6	3,93	0,0688	1,75	57,1
7	4,54	0,0800	1,76	56,7
		— 40° C		
1	0,62	0,0235	3,79	26,3
2	0,68	0,0244	(3,59)	(27,9)
3	1,00	0,0378	3,73	26,4
4	1,07	0,0402	3,76	26,6
5	1,44	0,0547	3,79	26,3
6	1,74	0,0652	3,75	26,6
7	2,07	0,0778	3,76	26,6
		— 53° C		
1	0,32	0,0202	6,32	15,8
2	0,46	0,0280	6,09	16,4
3	0,68	0,0395	5,83	17,2
4	0,92	0,0543	5,90	16,9
5	1,20	0,0732	6,10	16,4
6	1,30	0,0774	5,95	16,8
		— 117° C		
1	0,0064	0,0200	31,2	0,320
2	0,011	0,0336	30,5	0,327
3	0,023	0,0663	28,8	0,347
4	0,042	0,125	29,7	0,336
5	0,069	0,201	29,1	0,343

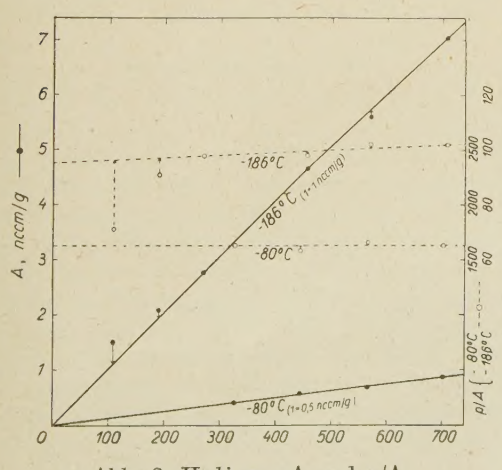


Abb. 2. Helium, A und p/A

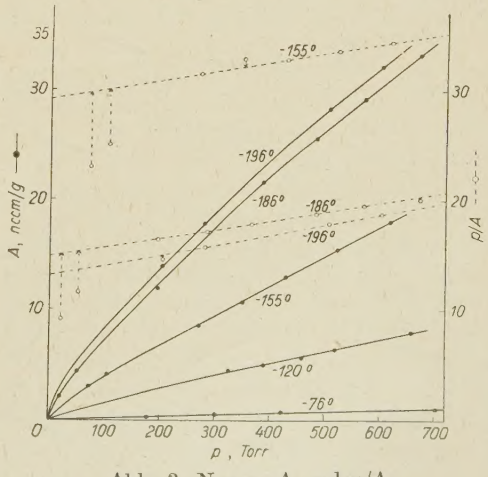


Abb. 3. Neon, A und p/A

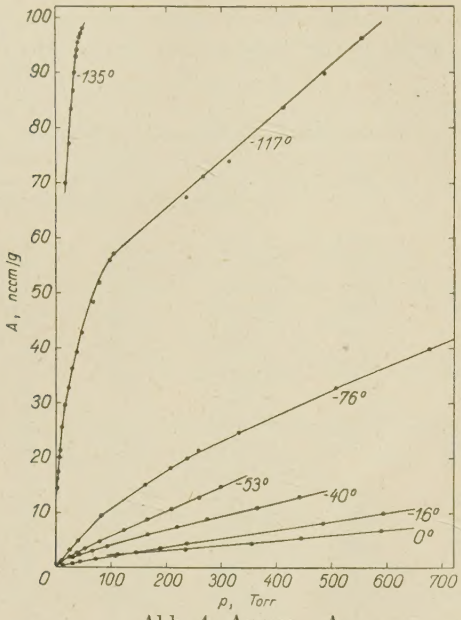


Abb. 4. Argon, A

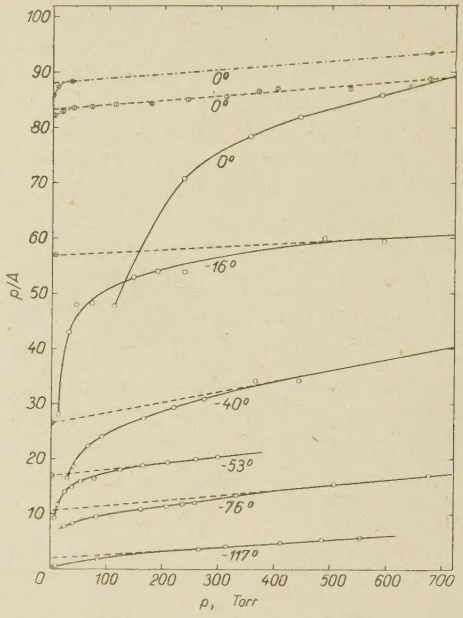


Abb. 5. Argon, p/A

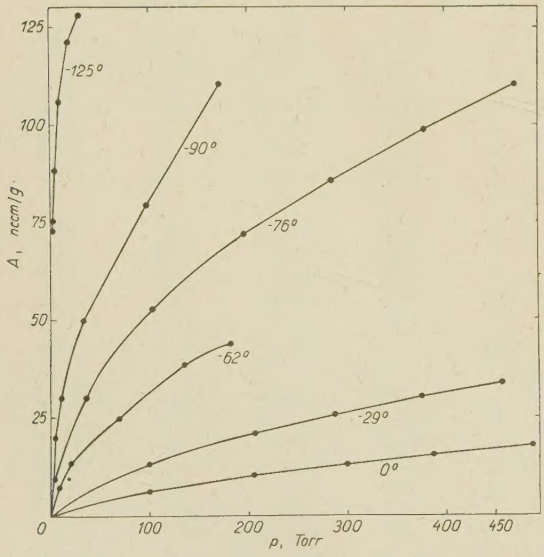


Abb. 6. Krypton, A

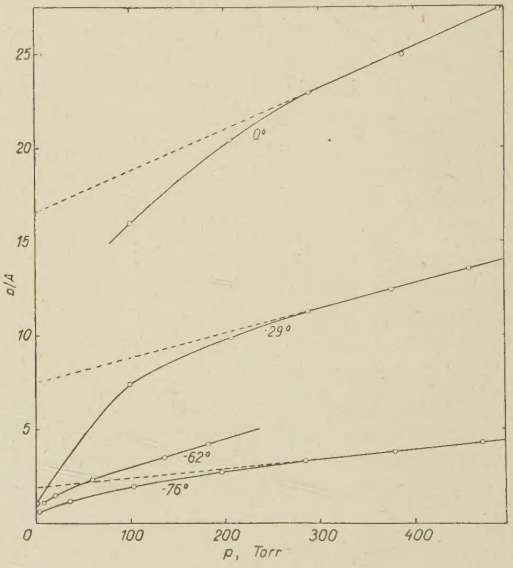


Abb. 7. Krypton, p/A

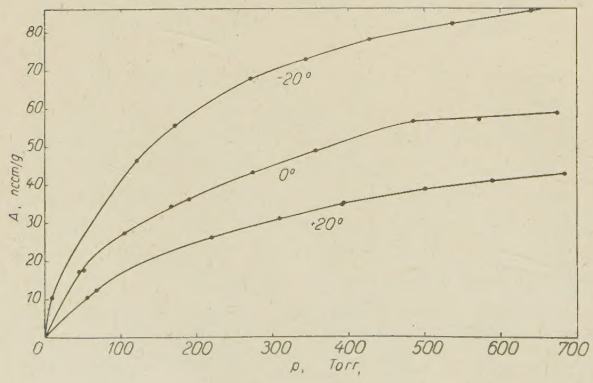


Abb. 8. Xenon, A

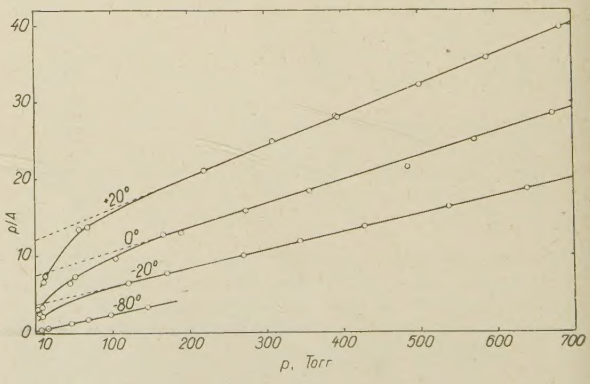


Abb. 9. Xenon, p/A

Tabelle 2

Stickstoff 0° C

Nr.	p Torr	A nccm/g	$A:p$ × 100	$p:A$
1	0,64	0,0080	1,24	80
2	1,02	0,0133	1,30	77
3	1,51	0,0194	1,29	78
4	1,92	0,0243	1,27	79
5	2,69	0,0359	1,33	(75)
6	3,20	0,0408	1,29	78
7	3,88	0,0501	1,29	77
8	5,80	0,0725	1,25	80,0

Tabelle 3

Krypton 0° C

1	0,27	0,0208	7,5	13,3
2	0,49	0,0365	7,0	14,3
3	0,73	0,0545	7,5	13,4
4	1,20	0,0904	7,5	13,5
5	1,64	0,1295	7,7	13,3

mit den Werten von p, A, A/p und p/A, und Abb. 10 mit den A- und p/A-Isothermen des Argons von 0, —16 und —40° C.

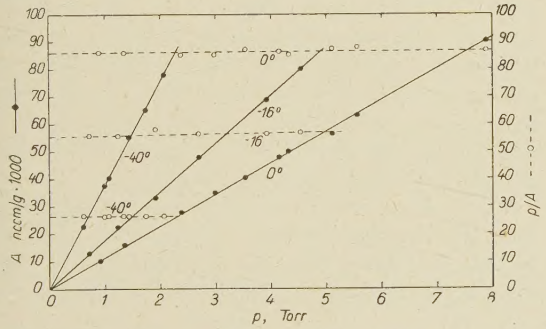


Abb. 10. Argon, A und p/A

Es scheint zunächst, als ob die p/A-Isothermen des Argons im Gegensatz zu den in [6] gefundenen gerade und horizontal verlaufen. Das beruht jedoch nur auf dem horizontal überweiterten Maßstab. Wir haben deshalb den ersten und den letzten Punkt der 0°-p/A-Isotherme auch in die Abb. 5 (am linken Rande) mit dem Zeichen ⊖ übertragen. Auf den weiteren Verlauf kommen wir [10, S. 9] zurück. Man sieht, daß in diesem Maßstab gleichfalls ein steiler Anstieg vorliegt. Für die tieferen Temperaturen können wir in diesem Maßstab nur die Anfangspunkte und die Richtungen des Anstiegs angeben. Wichtiger ist es aber, daß diese Punkte weit höher liegen, als die Anfangspunkte, die sich aus den Versuchen [6] ergeben. Damit ist erwiesen, daß das Sinken der p/A-Isothermen mit abnehmenden kleinen Drucken in den Versuchen [6] zum größten Teil auf Meßfehlern beruhten. Gleichzeitig findet man aber, daß die in [7] erhaltenen und in Abb. 5 übertragenen Punkte annähernd auf den Verlängerungen der geraden Strecken der in [6] erhaltenen p/A-Isothermen liegen. Wir haben deshalb in Abb. 5 von den in [7] erhaltenen p/A-Werten Tangenten zu den in [6] erhaltenen Isothermen gezogen, die annähernd die richtigen p/A-Werte wiedergeben könnten. Für —117° ist das nicht möglich, da der Punkt von [7] zu tief liegt. Die —76°-Isotherme wurde in dieser Versuchsreihe nicht aufgenommen. Die 0°-Isotherme können wir erst in [8, S. 9] konstruieren, da die Krümmung der Isotherme Versuch in [6] bis zum höchsten Druck reicht.

Der auch in den Versuchen [7] erhaltene steile Anstieg aller p/A-Isothermen bei den kleinen Drucken ist einer erhöhten Aktivität kleiner Teile der Kohleoberfläche zuzuschreiben, auf die wir in Teil V (Adsorptionswärmen) eingehen werden.

8. Adsorption von Argon und Stickstoff bei 0° unterhalb einer Atmosphäre

Nachdem die Versuche [7] ergeben hatten, daß die Abweichungen der p/A-Werte von Geraden in den Versuchen [6] hauptsächlich auf einem systematischen Fehler in der Bestimmung der A-Werte beruht hatten, begannen wir mit einer Neubestimmung aller Isothermen der Edelgase in einem Druckbereich von Bruchteilen eines Torrs bis zum Druck von einer Atmosphäre. Hinzugenommen wurde noch Stickstoff und eine zweite Kohleart, die Karbotox-E-Kohle der Lurgi-Werke. Wir können aber nur über die 0°-Argon- und Stickstoff-Isotherme berichten, da die Arbeit durch Kriegsereignisse unterbrochen wurde und zunächst nicht mehr fortgesetzt werden konnte.

Benutzt wurde die in [4] beschriebene Apparatur mit zwei Büretten zur Bestimmung kleinerer und größerer Mengen der Gase. Die Ergebnisse zeigen die Tabellen 4 bis 6 und Abb. 11. Von besonderem Interesse sind wieder die p/A-Isothermen. Beim Argon verläuft sie bis auf eine kleine Abweichung bei den kleinsten Drucken gerade. Bedeutender und von eigentümlicher Form sind sie beim Stickstoff sowohl an der AKTII-, als auch an der Karbotox-E-Kohle. Da alle Punkte, wie S. 3 beschrieben, unabhängig voneinander bestimmt wurden und ein Teil mit abnehmendem und ein anderer Teil mit zunehmendem Druck (Strich nach oben), ist es

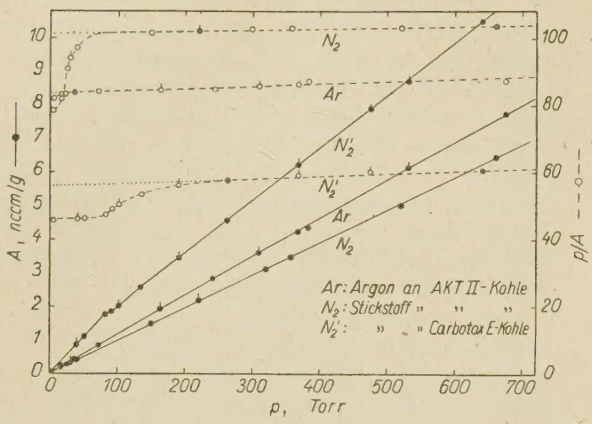


Abb. 11. Argon und Stickstoff A, und p/A

Tabelle 4

Argon 0° C
an AKTII-Kohle/Leverkusen

Nr.	p Torr	A nccm/g	$A/p \times 10^2$	p/A	A_L	Δ %
1	0,0474	$0,0_3$53	1,224	81,72	$0,0_3$569	— 2
2	0,218	$0,0_2$266	1,220	81,95	$0,0_2$262	— 2
3	2,524	0,0307	1,216	82,21	$0,0_2$303	— 1,5
4	4,44	0,0541	1,218	82,07	0,0533	— 1,5
5	16,80	0,2024	1,205	83,00	0,2020	— 0,2
6	22,07	0,266	1,205	82,97	0,2655	— 0,2
7	36,59	0,438	1,197	83,54	0,4380	± 0,0...
8	71,22	0,850	1,193	83,79	0,8606	+ 1,2
9	161,67	1,916	1,185	84,38	1,9415	+ 1,3
10	241,64	2,844	1,177	84,96	2,842	— 0,1
11	310,20	3,618	1,166	85,74	3,627	+ 0,25
12	367,65	4,246	1,155	86,59	4,278	+ 0,8
13	332,9	4,394	1,147	87,16	4,451	+ 1,3
14	532,6	6,113	1,148	87,13	6,113	± 0,0...
15	676,1	7,762	1,148	87,11	7,668	— 1,4

$$A_L = \frac{0{,}01201\,p}{1 + 8{,}699 \cdot 10^{-5}\,p}\,; \quad \Delta = \frac{(A_L - A)\,100}{A_L}$$

Tabelle 5

Stickstoff 0° C
an AKTII-Kohle/Leverkusen

Nr.	p Torr	A nccm/g	$A:p \times 10^2$	$p:A$	A_L	Δ %
1	0,32	$0,0_2$419	1,28	78,0	$0,0_2$323	— 30
2	1,84	0,0235	1,27	78,5	0,0182	— 29
3	4,02	0,0512	1,27	78,5	0,0397	— 29
4	15,80	0,192	1,22	82,1	0,1560	— 23
5	18,31	0,220	1,20	83,2	0,1807	— 27
6	24,96	0,275	1,10	90,8	0,2463	— 12
7	29,67	0,315	1,06	94,2	0,2928	— 8
8	40,25	0,415	1,03	97,0	0,3970	— 4
9	151,40	1,48	0,983	101,7	1,488	± 0,000
10	221,3	2,18	0,980	102,1	2,168	± 0,000
11	321,3	3,12	0,970	103,1	3,137	± 0,64
12	358,5	3,48	0,969	103,1	3,494	± 0,52
13	521,1	5,05	0,969	103,2	5,049	± 0,00
14	672,0	6,475	0,964	103,8	6,475	± 0,000

$$A_L = \frac{0{,}9878 \cdot 10^{-2}\,p}{1 + 3{,}747 \cdot 10^{-5}\,p}\,; \quad \Delta = \frac{(A_L - A)\,100}{A_L}$$

Tabelle 6

Stickstoff 0° C
an „Carbotox E"/Lurgi

Nr.	p Torr	A nccm/g	$A:p \times 10^2$	$p:A$	A_L	Δ %
1	0,094	$0,0_2$207	2,202	45,41	$0,0_2$168	— 23
2	0,179	$0,0_2$394	2,201	45,43	$0,0_2$321	— 23
3	1,232	0,0271	2,200	45,46	0,0221	— 26
4	4,67	0,1023	2,191	45,65	0,0837	— 22
5	39,80	0,865	2,173	46,01	0,7096	— 22
6	50,97	1,103	2,164	46,21	0,9073	— 22
7	82,03	1,739	2,120	47,17	1,454	— 20
8	90,20	1,847	2,048	48,84	1,597	— 16
9	101,9	2,017	1,980	50,51	1,801	— 12
10	136,8	2,563	1,873	53,40	2,407	— 6,5
11	191,2	3,423	1,790	55,87	3,340	— 2,5
12	263,1	4,552	1,730	57,80	4,552	0,00 ...
13	367,6	6,205	1,688	59,25	6,874	+ 1,1
14	473,8	7,884	1,664	60,09	7,976	+ 1,1
15	662,0	10,88	1,643	60,85	10,880	0,00 ....

$$A_L = \frac{1{,}7925 \cdot 10^{-2}\,p}{1 + 1{,}3687 \cdot 10^{-4}\,p}\,; \quad \Delta = \frac{(A_L - A)\,100}{A_L}$$

ausgeschlossen, daß diese Abweichungen auf Meßfehlern beruhen. Die Argon- und die Stickstoffisotherme schneiden sich bei 20 Torr. Über diesem Druck wird Argon stärker adsorbiert und unter diesem Druck Stickstoff. Damit stimmen überein die Versuche von St. Brunauer und P. H. Emmet (10), während I. F. Homfray (11) durchweg für Stickstoff eine stärkere Adsorption findet, als für Argon.

Ohne hier auf die theoretische Bedeutung der Langmuirschen Gleichung einzugehen, wollen wir sie vorläufig nur als zweckmäßige Interpolationsgleichung

$$A = \frac{ap}{1 + bp}$$

(vergl. I, S. 250 und II, S. 37) benutzen.

Eine Übereinstimmung zwischen den gefundenen und den nach dieser Formel berechneten Werten ist nur soweit möglich, wie die p/A-Isothermen gerade verlaufen. Um eine im Mittel möglichst gute Übereinstimmung zu erzielen, könnten wir die Konstanten nach der Methode der kleinsten Quadrate aus allen gefundenen Zahlen berechnen. Da uns aber in unserer Untersuchung hauptsächlich die „ideale" Adsorption interessiert, ziehen wir es vor, die Konstanten aus den gerade verlaufenden Teilen der p/A-Isothermen zu berechnen. Dazu wählen wir auf diesen je zwei Punkte so aus, daß ihre Verbindungsgerade möglichst dem Mittel der übrigen annähernd auf Geraden liegenden Punkte entspricht. Wir haben die gewählten Punkte in den Diagrammen durch Kreise mit einem

Kreuz und in den Tabellen die Nummern durch fetten Druck gekennzeichnet. Aus je zwei der gewählten Punkte berechnen wir die Konstanten b nach der Gleichung

$$b = \frac{A_1 p_2 - A_2 p_1}{p_1 p_2 (A_2 - A_1)}, \qquad [3]$$

und aus einem von diesen Punkten a nach der Gleichung

$$a = \frac{A(1 + bp)}{p} \qquad [4]$$

Die folgende Tabelle enthält die gewählten Punkte und die aus diesen gefundenen Werte von a und b.

	Punkte	a	b
Argon/AKTII	7/14	$1{,}201 \cdot 10^{-2}$	$8{,}699 \cdot 10^{-5}$
N_2/AKTII	10/14	$0{,}988 \cdot 10^{-2}$	$3{,}747 \cdot 10^{-5}$
N_2/Carbotox E	12/15	$1{,}792 \cdot 10^{-2}$	$13{,}687 \cdot 10^{-5}$

Wir finden die mit diesen Interpolationsgleichungen berechneten Werte und die Abweichungen in Prozenten in den Tabellen unter A_L und Δ. Unter den Tabellen sind die Interpolationsgleichungen angegeben.

Beim Argon sind im Druckbereich von 16—676 Torr keine systematischen Unterschiede zwischen den gefundenen und den berechneten Werten zu erkennen. Erst bei 4 Torr und darunter wächst die Differenz bis —2%, was auf eine zunehmende Aktivität eines kleinen Teiles der Oberfläche zurückzuführen ist.

Beim Stickstoff an derselben AKTII-Kohle betragen von 151 bis 672 Torr die Unterschiede zwischen gefundenen und interpolierten Werten weniger als 1%. Bei weiterer Druckabnahme sinkt aber der berechnete Wert um 30% unter den gefundenen.

Bei der Karbotox-Kohle gilt die Interpolationsgleichung nur zwischen 263 und 662 Torr. Mit weiter abnehmendem Druck sinkt der gefundene Wert um 23% von dem berechneten.

9. Der Einfluß der Entgasungstemperatur der Kohle auf ihr Adsorptionsvermögen

In den Versuchen [6] und [7] wurde die Kohle bei 380° entgast, in [8] dagegen bei 600°. Um vergleichbare Werte zu erhalten, müssen wir den durch die verschiedenen Entgasungstemperaturen bewirkten Unterschied in der Aktivität kennen und berücksichtigen. Das können wir mit Hilfe der 0°-Argonisothermen, da wir diese mit beiden verschieden vorbehandelten Kohlen aufgenommen haben. Direkt vergleichbare Werte erhalten wir allerdings nur bis 7,9 Torr, da die Versuche [7] nur bis zu diesem Druck gehen. Abb. 12 zeigt die in beiden Versuchsreihen erhaltenen A- und p/A-Werte. Der letzte Wert von [8] bei 8,4 Torr ist durch Interpolation aus dem bei 16,8 Torr gefundenen Wert erhalten. Wie man am besten aus den p/A-Isothermen sieht, steigt in diesem Bereich die Aktivität der bei 600° entgasten Kohle um 4 bis 5% über die Aktivität der bei 380° entgasten Kohle.

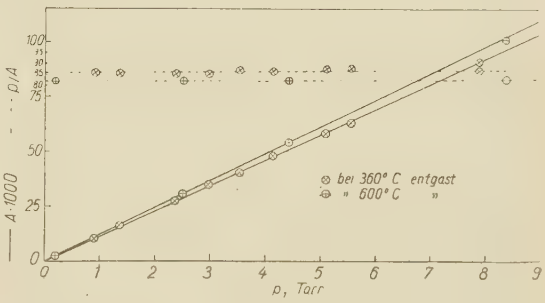


Abb. 12. Argon, A und p/A
Einfluß der Entgasungstemperatur

10. Die 0°-Isotherme des Argons der bei 360° entgasten Kohle

In [7 S. 5] hatten wir die p/A-Isothermen des Argons mit Hilfe der in [7] erhaltenen Anfangswerte und der in [6] erhaltenen geraden Teile der Isothermen konstruiert. Für die 0°-Isotherme versagte das Verfahren, weil der gerade verlaufende Teil der Isotherme fehlte. Annähernd können wir aber den Verlauf der Isotherme mit Hilfe der in [8] mit der bei 600° entgasten Kohle erhaltenen Isotherme konstruieren. Wir benutzen dazu Abb. 5, in die der Anfangs- und der Endpunkt ($p = 7{,}9$ Torr) der p/A-Isotherme von [7], schon S. 7 eingetragen wurde. Außerdem ist in Abb. 5 die ganze Isotherme aus [8] nochmals eingezeichnet (zweite 0°-Isotherme von oben). Wir nehmen an, daß die p/A-Isotherme von Versuch [7] im nächsten mit ⊕ bezeichneten Punkt in eine Gerade übergeht, deren Schnittpunkt mit der 0-Ordinate bei 88 liegt. Unter dieser Voraussetzung können wir den weiteren Verlauf der Isotherme mit Hilfe der Gleichung

$$p/A = 1/a + b/a \cdot p \qquad [\text{II, Gl. 21, S. 50}]$$

konstruieren. Denn b ist unabhängig von der Kohle durch das Eigenvolum der Gasmolekeln gegeben und wurde in [8] S. 9 gleich $8{,}70 \cdot 10^{-5}$ gefunden. Daraus ergibt sich für die gesuchte Isotherme die Gleichung

$$p/A = 88 + 8{,}70 \cdot 10^{-5} \cdot 88\, p$$

Mit dieser Gleichung wurde der zweite Punkt + ($p = 676$ Torr) der Isotherme berechnet und damit die eingezeichnete Isotherme erhalten.

11. Der Einfluß der angenommenen Dichte der Kohle auf die berechneten Werte

Die vorliegende Berechnung soll zeigen, wie sich Unterschiede zwischen den angenommenen spez. Dichten oder Volumen der Kohle auf die berechneten Werte der adsorbierten Mengen auswirken. Für deren Berechnung fanden wir S. 10 die Gleichung

$$A = nv - (v - v_K)\frac{p \cdot 273{,}2}{760 \cdot T},$$

in der v_K das spez. Volum der Kohle bedeutet. Wenn wir im selben Versuch das spez. Volum der Kohle gleich v'_K setzen, erhalten wir

$$A' = nv - (v - v'_K)\frac{p \cdot 273{,}2}{760 \cdot T}$$

und

$$A' - A = (v'_K - v_K)\frac{p \cdot 273{,}2}{760 \cdot T}$$

Der Unterschied ist für alle Gase gleich, soweit wie die idealen Gasgesetze gelten. Setzen wir das pyknometrisch bestimmte spez. Volum $v_P = v'_K = 0{,}617$ und das mit Helium bestimmte $v_{He} = v_K = 0{,}496$, so erhalten wir für den Unterschied zwischen den mit beiden Zahlen berechneten Adsorptionswerten die Gleichung

$$A_P - A_{He} = 1{,}59 \cdot 10^{-4} p$$

und unter $A_P - A_{He}$ die in der Tabelle stehenden Zahlen:

p	$A_P - A_{He}$	A_P	A_{He}	Δ
Torr	ncem/g			%
1	$1{,}59 \cdot 10^{-4}$	0,01201	0,01185	1,33
10	$1{,}59 \cdot 10^{-3}$	0,1200	0,01184	1,33
100	$1{,}59 \cdot 10^{-2}$	1,191	1,175	1,34
500	$7{,}95 \cdot 10^{-2}$	5,76	5,68	1,38
760	$12{,}1 \cdot 10^{-2}$	8,56	8,44	1,42

Unter A_P stehen die Zahlen, die nach der Interpolationsgleichung S. 8

$$A' = \frac{ap}{1 + bp}$$

mit $a = 1{,}201 \cdot 10^{-2}$ und $b = 8{,}70 \cdot 10^{-5}$ berechnet sind, wobei $v_K = v_P = 0{,}617$ gesetzt war. Die in der Kolonne unter A_{He} stehenden Zahlen wurden nach der Gleichung

$$A_{He} = A_P - (A_P - A_{He})$$

erhalten. Die letzte Kolonne zeigt den prozentualen Unterschied, wenn wir für das spez. Volumen der Kohle 0,617 und 0,496 setzen. Sie sind nicht wesentlich und konstant, soweit wie das „Henrysche Gesetz" gilt. Die wahren Werte müssen zwischen A_P und A_{He} liegen.

D. Zusammenfassung

1. Es wird eine Apparatur beschrieben, mit der die Adsorptionsisothermen von Gasen im Druckbereich von etwa 0,05 bis 700 Torr aufgenommen wurden.

2. Mit dieser Apparatur wurden die Adsorptionsisothermen der Edelgase und von Stickstoff an aktiver Kohle bestimmt und in Tabellen, Diagrammen und Interpolationsgleichungen dargestellt.

3. Es wurde der Einfluß der Entgasungstemperatur der Kohle auf die Adsorption bestimmt.

4. Bestimmungen der Dichte der Kohle pyknometrisch und mit der Heliummethode ergaben bedeutende Unterschiede. Der Einfluß des den Rechnungen zugrundegelegten Wertes der Dichte auf die Resultate wurde untersucht. Im vorliegenden Druckgebiet ist er unbedeutend.

Literatur

1) Antropoff, A. von, I. Mathematische Analyse der Gleichungen der idealen absoluten und differentiellen Adsorption. Kolloid-Z. **98**, 249 (1942).

2) Antropoff, A. von, II. Ableitung und physikalische Diskussion der Gleichungen der idealen Adsorption. Kolloid-Z. **99**, 35 (1942).

3) Antropoff, A. von, Die Adsorption der Gase von kleinsten bis zu höchsten Drucken, Kolloid-Z. **125**, 40 (1952).

4) Propfe, H. A., Dissertation (Bonn 1932). Mitarbeiter K. Weil.

5) Kalthoff, F., Dissertation (Bonn 1935); L. Schmitz, unveröffentlichte Staatsexamensarbeit (Bonn 1937).

6) Ritter Hänel von Cronenthall, G., Dissertation (Bonn 1941).

7) A. Stock und Ritter, J. phys. Chem. (A) **119**, 333, 1936.

8) G. R. Schultze und K. L. Müller, Öl und Kohle **12**, 925 (1936).

9) Peters K. und K. Weil, Z. phys. Chem. (A) 148, 1. (1930).

10) Brunauer St. und P. H. Emmet, J. Am. Chem. Soc. 59, 2682, (1937).

11) Homfray, J, F., Z. phys. Chem. (A) 79, 129, (1910).

Untersuchungen über die Adsorption von Gasen von kleinsten bis zu höchsten Drucken

IV. Die Adsorptionsisothermen von Argon und Stickstoff bis zum Druck von 400 kg/qcm

Von A. von Antropoff, Bonn-Ebstorf

Mitarbeiter: F. Steinberg, L. Schaeben, H. J. Schröder, R. Jünger und W. Jüngerich

Mit 6 Abbildungen

(Eingegangen am 29. Juli 1952)

Es wird eine Apparatur beschrieben, mit der die Adsorption von Gasen bis zu Drucken von 400 kg/qcm gemessen werden konnte, und über die Ergebnisse der Versuche berichtet, in denen die Adsorption von Argon und Stickstoff bei +20,0, −25 und −76° C bis zu dem angegebenen Druck bestimmt wurde.

Inhaltsverzeichnis

1. Übersicht über die vorliegenden Versuche und die Versuche anderer Autoren.
2. Die Apparatur.
   a) Übersicht. b) Das Adsorptionsgefäß. c) Der „Block". d) Die Manometer. e) Die Ventile und Leitungen. f) Die Thermometer und Thermostaten.
3. Das Versuchsmaterial.
   a) Die Gase. b) Die Kohle.
4. Ausführung der Versuche.
5. Eichung der Apparatur und deren Konstanten.
6. Berechnung der adsorbierten Menge.
7. Prüfung der Meßgenauigkeit.
8. Versuchsergebnisse.
9. Der Einfluß der angenommenen Dichte der Kohle auf die berechneten Werte der Adsorption.
10. Zusammenfassung.

1. Übersicht über die vorliegenden Versuche und die Versuche anderer Autoren.

Für die Aufgabe, die wir uns gestellt hatten, die Gesetze der „idealen" Adsorption von Gasen an festen Oberflächen von kleinsten bis zu höchsten Drucken zu ermitteln, war es erforderlich, mit den gleichen Gasen und dem gleichen Adsorbens, mit denen wir die Adsorptionsisothermen bei Drucken unterhalb einer Atmosphäre bestimmt hatten, auch die Adsorptionsisothermen bis zu möglichst hohen Drucken aufzunehmen. Die vorliegende Arbeit IV berichtet über die experimentellen Ergebnisse dieser Versuche. Die theoretische Diskussion soll im Teil VI zusammen mit der Auswertung von Teil III erfolgen.*)

Es wurde zuerst eine Apparatur konstruiert, mit der einige Isothermen des Stickstoffs bis zum Druck von 200 kg/qcm aufgenommen wurden (1). Zu dieser Apparatur gehörte eine Druckwaage, mit der Drucke bis 1000 kg/qcm genau gemessen, bzw. unsere Federmanometer jederzeit nachgeprüft werden konnten*). Mit dieser Apparatur wurden auch die Adsorptionsisothermen von Argon, Krypton und Stickstoff bis zum Druck von 200 kg/qcm aufgenommen (2).

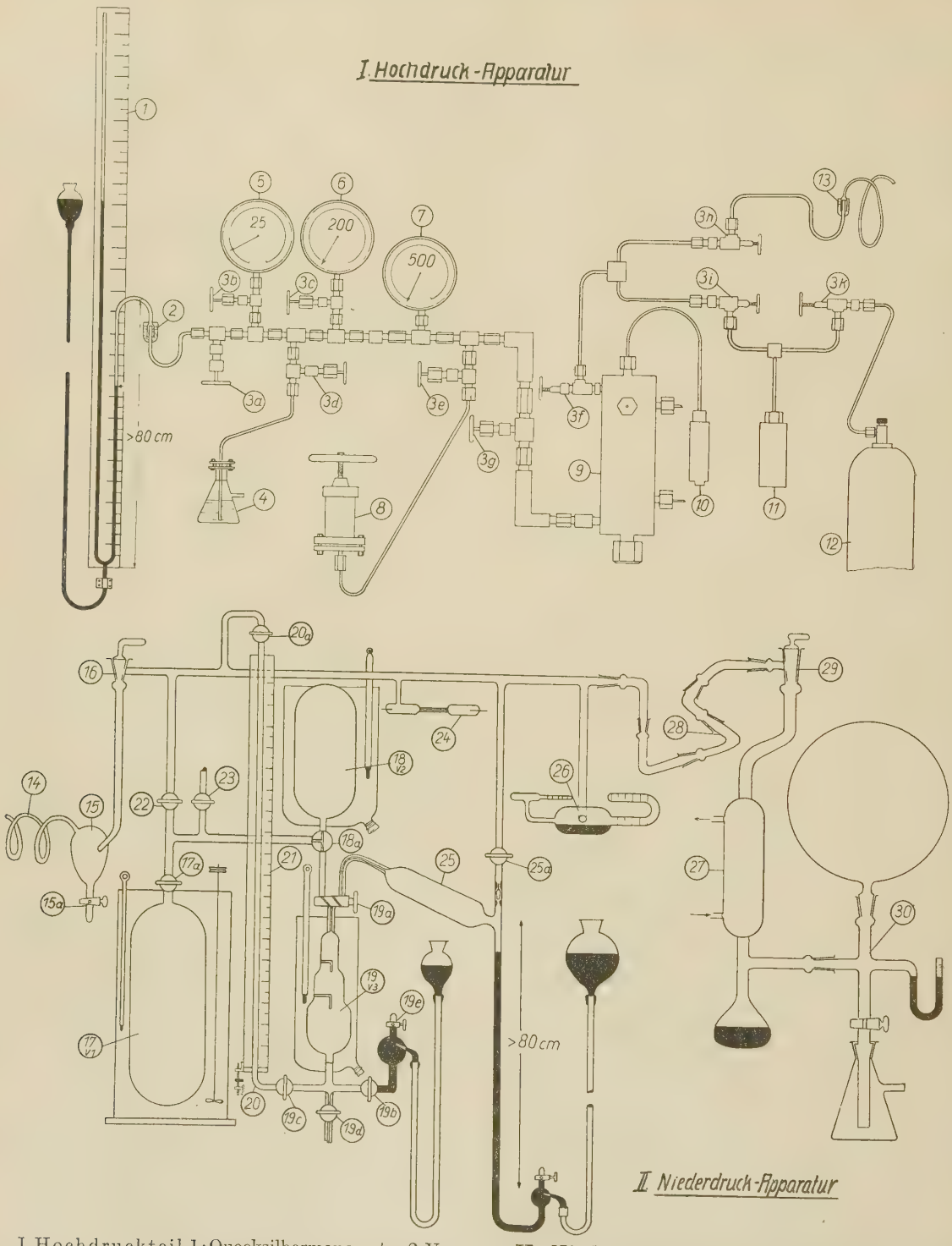
Unsere Versuche bestätigten, daß das vorausgesehene Fallen (II S. 36, 42 u. f.) der Adsorptionsisothermen nach Erreichung eines Maximums tatsächlich stattfindet. Das Fallen erfolgte aber steiler, als vorauszusehen war. Um festzustellen, ob Meßfehler daran schuld waren, wurde die Stickstoffisotherme mit einer weiter verbesserten Apparatur nochmals aufgenommen (3). Die Wiederholung ergab aber eine genaue Übereinstimmung mit den vorhergehenden Versuchen. Es war deshalb von Interesse, die Versuche auf noch höhere Drucke zu erstrecken. Mit der weiter verbesserten Apparatur wurde zunächst die 0°-Stickstoffisotherme bis 430 kg/qcm aufgenommen (4). Sie zeigte wieder zuerst den unerwartet steilen Abfall, der aber bald die erwartete Richtung annimmt.

Mit dieser Apparatur sollten die Isothermen von Stickstoff, Argon und Krypton bis etwa 400 at aufgenommen werden. Die Arbeit wurde aber durch Kriegsereignisse unterbrochen und in einem improvisierten Laboratorium in der Chemischen Fabrik von Dr. E. Suhr und Co. in Ebstorf bei Uelzen fortgesetzt (5)**).

*) I, II und III verweisen auf die Abhandlungen des Verfassers Kolloid-Z. **98**, 249 (1942); **99**, 35 (1942) und **129**, 1 (1952).

*) Die Präzisionsdruckwaage wurde nach unseren Angaben unter Mitarbeit von F. Steinberg als Werkstudent in den Werkstätten der Bergischen Stahlindustrie, Remscheid, kostenlos für uns angefertigt. Wir sprechen der Gesellschaft und besonders Herrn Dr.-Ing. Roesch für die wertvolle Hilfe unseren wärmsten Dank aus.

**) Die Durchführung dieser Arbeit wurde uns durch das großzügige Entgegenkommen der Herren Dr. E. Suhr (†) u. Dr. H. Suhr ermöglicht, die uns einen geeigneten Raum und alle technischen Hilfsmittel der Fabrik zur Verfügung gestellt haben. Wir wiederholen hier unseren wärmsten Dank. Wir danken auch der Firma A. Hofer, Mülheim, die uns immer wieder geholfen hat, alle technischen Schwierigkeiten zu überwinden.



I. Hochdruckteil 1: Quecksilbermanometer. 2: Verbindung zwischen Glas und Metall. 3a–3k: Hochdruckventile, davon 3g, 3h, 3i und 3k Feinregulierventile. 4: Ölbehälter. 5, 6 und 7: Federmanometer für Drucke bis 25, 200 und 500 kg/qcm. 8: Öl-Druckschraube. 9: Der „Block", dessen Beschreibung folgt. 10: Das Adsorptionsgefäß. 11: Autoklav zur Druckerzeugung. 12: Gaszylinder. 13: Verbindung zum Niederdruckteil.

II. Niederdruckteil 14: Verbindungsspirale aus Glas. 15: Quecksilberfalle. 16, 17a, 19, 22, 23 und 29: Glashähne. 17 (V_1) und 18 (V_2): Gas-Meßkolben. 19 (V_3): Gasbürette. 20: Quecksilbermanometer. 21: Spiegelglasskala. 24: Geißlerrohr. 25: Töplerpumpe. 26: Vakuskop (Firma Leybold u. Co., Köln). 27: Quecksilber-Diffusionspumpe. 28: Biegsame Winkelrohrverbindung. 30: Vorvakuum.

Abb. 1. Apparatur zur Aufnahme der Adsorptionsisothermen bei hohen Drucken

Bei Beginn unserer Untersuchungen lagen nur wenige Untersuchungen über die Adsorption bei höheren Drucken vor. J. Hunter (6) und E.W.R. Pfeiffer (7) untersuchten die Adsorption von Ammoniak, Kohlenoxyd und Kohlendioxyd durch Holzkohle und Glaswolle bis zum Druck von 8 Atmosphären, J. Dewar (8) die Adsorption von Wasserstoff an Holzkohle bis 25 Atmosphären Druck. J. I. Graham (9) bestimmte die Adsorption von Stickstoff, Kohlenstoffdioxyd und Methan durch Kohlenstaub bis 30 Atmosphären und H. Briggs und W. Cooper (10) die Adsorption von Wasserstoff und Stickstoff durch Kokosnußkohle bis 100 Atmosphären. Während unserer ersten Untersuchungen erschien die Arbeit von J. W. McBain und G. T. Britton (11) über die Adsorption von Stickstoff, Aethylen und Stickstoffoxyd durch Zuckerkohle bis zu Drucken von 40 – 60 Atmosphären. Es folgten dann noch die Untersuchungen von A. S. Coolidge und H. J. Forwalt (12) über die Adsorption von CO_2, N0 u. SiF_4 an Kohle bis 110 Atmosphären und L. Coppens (13) über die Adsorption von Methan bis zum Druck von 380 Atmosphären. Auf diese Arbeiten wollen wir in unserer geplanten Veröffentlichung VII eingehen.

2. *Die Apparatur (Abb. 1)*

a) Übersicht

Um die Gase in den vorliegenden Versuchen mit Argon und Stickstoff auf den erforderlichen Druck von etwa 400 Atmosphären zu bringen, wurde ein starkwandiger Autoklav in Verbindung mit einem Zylinder gebracht, der das Gas enthielt, und mit flüssiger Luft gekühlt. Nach der Verflüssigung des Gases im Autoklav wurde die Verbindung zum Gaszylinder abgesperrt und mit dem Adsorptionsgefäß hergestellt, das die Kohle enthielt. Bei einer darauffolgenden Erwärmung des Autoklaven mit dem verflüssigten Gas stieg der Druck über 400 Atmosphären. Wenn dieser Druck erreicht war, wurde das Ventil zum Autoklaven geschlossen, und die Messungen konnten beginnen. Zuerst wurden bei den verschiedenen Temperaturen die „Desorptionsisothermen" aufgenommen, indem das Gas schrittweise bis auf Vakuum entspannt und die dabei freiwerdenden Gasmengen gemessen wurden. Dann wurde das Adsorptionsgefäß geöffnet, die Kohle durch einen Zylinder aus Kupfer vom Volum der Kohle ersetzt und der Versuch in sonst gleicher Weise wiederholt. Damit wurde die „Expansionsisotherme" gewonnen. Die Differenzen zwischen den Werten der Desorptions- und der Expansionsisothermen ergaben die Adsorptionsisothermen.

Abb. 1 (I) zeigt den Hochdruckteil der Apparatur und Abb. 1 (II) den Niederdruckteil.

Alle Thermometer für über 0° C wurden mit einem Normalthermometer geeicht, die Temperaturen unter 0° mit einem im Bild nicht dargestellten Widerstandsthermometer mit Kreuzspulgalvanometer von Hartmann und Braun gemessen.

Die Hauptteile der Apparatur seien im einzelnen beschrieben:

Der Hochdruck-Teil

b) Das Adsorptionsgefäß

Das Adsorptionsgefäß hat uns am meisten Sorgen bereitet, da es von Vakuum bis 400 atm Druck und von Raumtemperatur bis zur Temperatur der flüssigen Luft absolut dicht halten und dabei wiederholt geöffnet und geschlossen werden mußte. Das Gefäß Abb. 1 (I) (10) und Abb. 2 aus einem nichtrostenden Stahl hat diese Bedingungen erfüllt. Als Dichtung diente der Verschlußkopf c, der unten und oben mit Kupferringen versehen war, die vor jedem Schließen des Zylinders ausgeglüht werden mußten. Das Verschließen geschieht mittels der Druckschraube b, die mit einem Schlüssel mit einem 1 m langen Schaft angezogen wurde. Dabei wurde der Zylinder mit dem unteren parallelwandig abgeflachten Ende in einem Schraubstock festgehalten. Nach verschiedenen mißlungenen Versuchen hat dieser Verschluß sich bewährt, wenn er uns auch nicht als ideale Lösung erscheint.

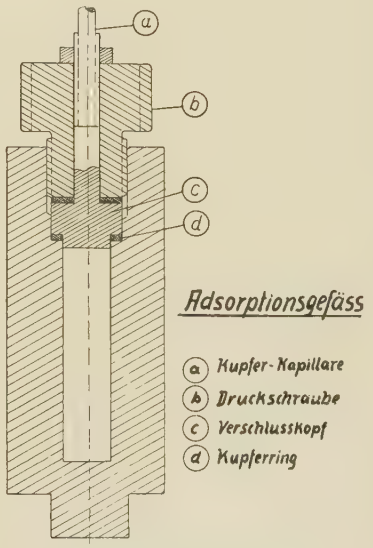


Abb. 2. Adsorptionsgefäß für Hochdruck

c) Der „Block"

In unseren ersten Versuchen war das Adsorptionsgefäß, Abb. 1 (I) 10, direkt mit den Manometern verbunden Das verursachte Ungenauigkeiten, weil die Manometer und die Verbindungsrohre nicht in einem Thermostaten untergebracht werden konnten und das Gasvolum außerhalb des Adsorptionsgefäßes dadurch unnötig vergrö-

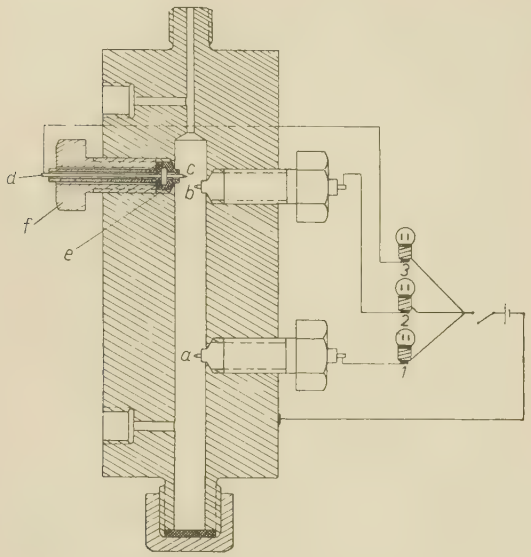


Abb. 3. Der „Block"

ßert wurde. Wir gingen deshalb dazu über, das Gas nahe vom Adsorptionsgefäß abzusperren und das Gasvolum konstant zu halten. Dazu diente der „Block" (Abb. 1[I], 9 und Abb. 3), ein Stahlzylinder mit quadratischem Querschnitt, der zusammen mit dem linken Ansatzrohr (Abb. 1[I]) ein „U-Rohr" bildet, das mit Quecksilber gefüllt ist, und das Gas abschließt. Der ganze Raum vom Quecksilber im linken Schenkel bis zum Quecksilber im Manometer 1 mit den Manometerfedern, der Druckschraube 8 und den Verbindungsrohren ist mit Öl gefüllt. Mit Hilfe der Druckschraube kann das Niveau des Quecksilbers im Block genau auf die Spitze c eingestellt werden. Die Höhe des Quecksilberstandes im Block wird durch die 3 Glühlämpchen 1, 2 und 3 angezeigt. Berührt das Quecksilber c, so leuchtet das Lämpchen 3 auf, sinkt es unter die Spitze, so verlischt es. (Bezüglich der Feineinstellung siehe S. 15.) Das Leuchten der Lämpchen 1 und 2 zeigt an, daß das Quecksilber über den Kontakten a und b steht. Die drei Kontakte sind mittels Druckschrauben und Vulkanfiberdichtungen isoliert und gasdicht eingeführt.

Die Kontakte a und c dienten auch dazu, zu verhindern, daß das Quecksilber im Block zu hoch stieg oder zu tief sank. Diese Vorrichtung hat sich, nach verschiedenen mißlungenen Versuchen, das Niveau des Quecksilbers zu kontrollieren, ausgezeichnet bewährt. Der Einbau der Druckschraube war notwendig, weil bei Änderung des Druckes das Volum der Apparatur, besonders der Manometerfedern, sich änderte. Bei Zunahme des Druckes und Vergrößerung des Volums mußte Öl mit der Druckschraube hineingepreßt werden, bei Abnahme des Druckes die Druckschraube in der umgekehrten Richtung betätigt werden.

d) Die Manometer

Es wurden in den letzten Versuchen hauptsächlich 3 „Feinmessungs-Manometer" der Firma Schäffer u. Buddenberg mit den Meßbereichen bis 25, 200 und 500 kg/qcm benutzt. Die Druckwaage konnte nicht an unseren neuen Arbeitsplatz mitgenommen werden. Dafür wurden die Manometer mehrmals vor, während und nach den Versuchen von der Firma und von der Physikalisch-technischen Anstalt in Braunschweig nachgeprüft. Das Quecksilbermanometer (1) konnte leider nur in einigen Versuchen verwendet werden.

e) Die Ventile und Leitungen

Alle Ventile und Zubehör wurden uns von der Firma A. Hofer, Mülheim/Ruhr, geliefert und haben sich sowohl für Vakuum, als auch Hochdruck gut bewährt. Es waren z. T. Absperrventile, z. T. Feinregulierventile.

Die Rohrleitungen bestanden aus biegsamem Kupferrohr mit 2 mm Wandstärke, die Verbindungsleitungen aus Verbindungs-, T- und Winkelstücken. Die Dichtung zwischen ihnen erfolgte ohne Dichtungsmaterial nur durch Kugelschliffe, die durch Überwurfmuttern gegeneinander gepreßt werden.

Zum Füllen der Manometerfedern und der Verbindungsrohre vom Quecksilbermanometer bis zum „Block" diente die Saugflasche 4, die mit Öl gefüllt ist. Dazu wurden die mit Quecksilber überdeckten Ventile 3g und 3e geschlossen, der bezeichnete Raum durch das Ansatzrohr der Saugflasche evakuiert und dann durch Eintritt von Luft in die Saugflasche der ganze Raum mit Öl gefüllt.

Der Niederdruckteil

f) Die Gasbürette

Zur Messung der desorbierten Gase dienten die zwei Zylinder 17 (V_1) und 18 (V_2), deren Volum durch Auswägen mit Wasser bestimmt war, und die Gasbürette 19 (V_3). Das Ablesen des Druckes in der Gasbürette V_3 erfolgt ebenso wie in III, S. 3 beschrieben wurde. Nur enthält diese Bürette 3 Marken, zwei eingeschmolzene Glasschneiden und eine unten eingeätzte Marke. Eine Verbesserung gegenüber der in III beschriebenen Bürette bilden die drei Hähne 19c, 19d und 19b. Sie ermöglichen die Kalibrierung der Bürette bei zusammengesetzter Apparatur und ebenso ihre Reinigung mit Salpetersäure und Lösungsmitteln für Fette, wenn sie verschmutzt ist.

Die übrigen Teile der Niederdruckapparatur bedürfen nach den Angaben S. 12 keiner näheren Beschreibung.

g) Die Thermometer und die Thermostaten

Es wurden die Adsorptionsisothermen von + 20, 0, −25 und −76° C aufgenommen. Die Thermometer für 0° C und darüber wurden mit einem von der Physikalisch-technischen Anstalt in Braunschweig geeichten Thermometer verglichen und mit Korrekturen versehen. Die Temperaturbestimmungen unter 0° C erfolgten mit einem Widerstandsthermometer mit Kreuzspulschaltung von Heräus.

Die Temperatur der Kohle konnte bei + 20° C in einem großen mit Wasser gefüllten Dewar-Gefäß durch Zugabe von wärmerem Wasser oder Eis leicht bis auf ± 0,1° konstant gehalten werden. Ein Bad von 0° C wurde durch Wasser und Eis erzeugt. Als Thermostat für −25° diente ein in einen großen „Dewar" passender Aluminiumblock mit zwei Bohrungen zur Aufnahme des Adsorptionsrohres und des Widerstandsthermometers. Der Block wurde mit flüssiger Luft gekühlt, die in eine eingeschmolzene Spirale aus Kupferrohr eintrat. Die Regulierung des Eintritts der flüssigen Luft geschah mit einer von F. Henning angegebenen Vorrichtung (14). Sie verbrauchte nur sehr viel flüssige Luft, deren Beschaffung für uns schwierig war. Deshalb benutzten wir als Bad für −76° Aceton, dessen Temperatur durch Einwerfen von festem Kohlendioxyd konstant gehalten wurde.

3. Das Versuchsmaterial

Von der Linde-Gesellschaft wurde uns 99,6 prozentiges Argon und 99,8 prozentiger Stickstoff in Bomben geliefert.

Als Adsorbens diente wieder die AKTII-Kohle vom Bayer-Werk Leverkusen, die bei 600° im Vakuum entgast und, ohne mit feuchter Luft in Berührung zu kommen, gewogen und in das Adsorptionsgefäß gebracht wurde.

Das spezifische Gewicht der Kohle betrug nach früheren wiederholten Bestimmungen 1,62 g/ccm; vgl. 9, S. 18.

Das Gewicht der Kohle, mit der alle vorliegenden Versuche ausgeführt wurden, war 6,0605 g. Daraus ergab sich ein Volum von 3,74 ccm. In den Expansionsversuchen wurde die Kohle durch einen Messingzylinder von diesem Volum ersetzt.

4. Die Ausführung der Versuche

Zu Beginn eines Versuches wird durch Öffnen der Ventile 3e und 3g (Bild 1[I]) und Betätigung der Druckschraube 8 das Quecksilberniveau im „Block" zwischen *a* und *c* (Abb. 3) eingestellt. Darauf wird Ventil 3*g* geschlossen, die ganze Apparatur rechts vom Block an evakuiert, dabei die Kohle bei 320° entgast und danach Hahn 29 (Bild 1[II]) zu den Luftpumpen geschlossen. Dann wird das Adsorptionsgefäß 10 auf die gewünschte Meßtemperatur gebracht, der Autoklav 11 mit flüssiger Luft gekühlt, das Ventil 3*h* geschlossen und Ventil 3*k* zur Bombe 12 geöffnet. Nach Verflüssigung des Gases in 11 wird Ventil 3*k* geschlossen, das 500-Atmosphärenmanometer durch Öffnen des Ventiles 3*c* mit der Druckschraube 8 in Verbindung gebracht und der Druck mit Hilfe der Druckschraube links und rechts vom Block ausgeglichen. Dann wird der Autoklav 11 langsam erwärmt, der Druck links und rechts vom Block mit der Druckschraube dauernd ausgeglichen und darauf geachtet, daß das Quecksilberniveau niemals unter *a* sinkt und über *c* steigt. Wenn der Druck etwas über 400 kg gestiegen ist, wird Ventil 3*f* geschlossen. Nach Einstellung des Temperatur-, Druck- und Adsorptionsgleichgewichtes läßt man durch 3*f* so viel Gas entweichen, daß der gewünschte Druck gerade erreicht ist. Nötigenfalls muß das einige Male wiederholt werden, bis der gewünschte Druck konstant bleibt. Gleichzeitig muß die Druckschraube betätigt werden, so daß bei endgültiger Absperrung des Ventils 3*f* das Quecksilberniveau im Block genau auf die Marke *c* eingestellt ist. Die Feineinstellung erfolgt darauf am besten noch durch mehr oder weniger tiefes Einschrauben der Spindel des Ventils 3*g*, so daß bei deren geringster Bewegung das Lämpchen *c* verlischt oder aufleuchtet. Nach Ablesung von Druck und Temperatur wird die Niederdruckseite der Apparatur bis zum Ventil 3*f* evakuiert und Hahn 29 geschlossen. Dann wird Ventil 3*f* wieder geöffnet und das ausströmende Gas in einem der Meßkolben oder in der Bürette aufgefangen, bis der Druck auf die nächste Stufe, etwa 360 kg, gesunken ist. Dann wird 3*f* wieder geschlossen und das Gas, das sich noch in der Leitung befindet, mittels der Töplerpumpe in die Bürette 19 gepumpt. Nach Ablesung von Temperatur und Druck im Meßkolben und in der Bürette werden diese wieder evakuiert, und man läßt ein neues Quantum Gas aus dem Adsorptionsgefäß ausströmen. So wird in Stufen fortgefahren. Ist der Druck unter 200 atm gesunken, wird das 200-atm-Manometer, und ist er unter 25 atm, gesunken, das 25-atm-Manometer eingestellt. Unter 5 atm wird der Druck am Quecksilbermanometer 1 abgelesen. Schließlich wird der Rest des Gases in die Meßgefäße gepumpt und gemessen. Durch die Addition der abgepumpten Gasmengen werden die Gasmengen gefunden, die bis zu einem bestimmten Druck in dem Adsorptionsgefäß bis zum Hahn 3*f* und bis zur Quecksilberoberfläche im Block enthalten waren. Die so erhaltene Isotherme nennen wir die „Desorptionsisotherme".

Nach der Aufnahme der Desorptionsisothermen eines Gases bei verschiedenen Temperaturen wird die Kohle durch einen massiven Messingzylinder vom gleichen Volum ersetzt, und in gleicher Weise, wie die Desorptionsisothermen, werden die entsprechenden „Expansionsisothermen" aufgenommen. Die adsorbierte Gasmenge ist dann für jeden Druck und jede Temperatur gleich der Differenz zwischen den Werten der zusammengehörigen Isothermenpaare.

Durch diese Methode sind wir unabhängig von der Zustandsgleichung des Gases, und es werden verschiedene Fehlerquellen ausgeschaltet. Es spielt z. B. keine Rolle, daß das Gas sich z. T. außerhalb des Thermostaten befindet. Es war nur erforderlich, daß die Temperatur des aus dem Bade herausragenden Teiles der Apparatur beim Desorptions- und beim Expansionsversuch die gleiche war. Es wurde deshalb die Raumtemperatur während dieser Messungen stets auf +20° gehalten.

5. Die Eichung der Apparatur und deren Konstanten

Das „schädliche" Volum setzt sich zusammen aus dem von der Kohle nicht eingenommenen Raum des Adsorptionsgefäßes, dem Volum des Blockes bis zur Oberfläche des Quecksilbers und bis zum Ventil 3*f* und dem Volum der kapillaren Verbin-

dungsleitungen. Zuerst wurde vor der Einfüllung der Kohle das Volum des Adsorptionsgefäßes 10 bestimmt. Dazu wurde der Raum mit Luft gefüllt, Druck und Temperatur gemessen, die Luft in die Bürette 19 gepumpt und mit Hilfe der Gasgesetze das Volum des Adsorptionsgefäßes berechnet. Es ergab sich zu 21,45 ccm. Davon mußte das Volum der Kohle abgezogen werden. Das Gewicht der Kohle betrug 6,0605 g und das spez. Gewicht nach früheren Messungen 1,62. Daraus ergibt sich das Volum 3,74 und das schädliche Volum gleich 21,45 — 3,74 = 17,71. Die Dichte der Kohle bedeutet einen unsicheren Faktor in der Rechnung, worauf wir später (S. 18) noch näher eingehen werden (15).

6. *Die Berechnung der adsorbierten Menge*

Die vom Druck P_i bis zum Druck O von G g Kohle desorbierte Gasmenge in nccm bezeichnen wir mit W_D^i und die entsprechende bei der Expansion erhaltene Gasmenge mit W_E^i. Dann ist die Gasmenge, die beim Druck P_i von 1 g Kohle adsorbiert war,

$$A = \frac{W_D^i - W_E^i}{G}. \qquad [1]$$

Da wir es in dieser Arbeit nur mit der differentiell adsorbierten Gasmenge zu tun haben, schreiben wir statt A_d einfach A.

7. *Prüfung der Meßgenauigkeit*

Die Expansionsisothermen können wir dazu benutzen, die PV-Werte der untersuchten Gase zu bestimmen. Da diese aber für Argon und Stickstoff bekannt sind, wollen wir die sich aus unseren Messungen ergebenden Werte dazu benutzen, die Genauigkeit unserer Messungen zu prüfen.

Wir benutzen dazu die 20°-Stickstoffisotherme. Bei idealem Verhalten wäre für 1 nccm eines idealen Gases

$$P \cdot V = 293{,}2/273{,}2 = 1{,}088$$

wobei P der Druck in Atmosphären und V das Volum in ccm ist. Infolge der Abweichungen vom idealen Verhalten findet man in der Tabelle 1 die unter *L. B.* angegebenen Werte aus den physikalisch-chemischen Tabellen von Landolt-Börnstein.

In unseren Versuchen ist das Volum konstant = 17,71 ccm, das Volum pro nccm also $V = 17{,}71/W$, da W die Gasmenge in nccm ist. Es ist daher in unserem Versuch

$$P \cdot V = 17{,}71 \cdot P/W.$$

In der Tabelle finden wir die in unseren Versuchen erhaltenen Werte von W und $P \cdot V$ und die Abweichungen unserer Werte von den dem „Landolt-Börnstein" entnommenen in Prozenten.

Tabelle 1

PV-Werte von Stickstoff bei 20° C

P atm.	W nccm	PV gefunden	PV L. B.	Differenz $PV_{gn} - PV_{gf}$ in %
4,35	71,5	1,077	1,0726	+ 0,50%
8,90	146,6	1,075	1,0715	+ 0,33%
23,5	388,9	1,070	1,0680	+ 0,20%
46,5	770,2	1,069	1,0674	+ 0,20%
75,5	1245,4	1,074	1,0688	+ 0,49%
114,0	1863,0	1,084	1,0796	+ 0,41%
152,5	2445,0	1,104	1,0980	+ 0,55%
190,8	13000,4	1,126	1,1230	+ 0,27%
239,4	3636,6	1,166	1,1640	+ 0,18%
287,7	4185,5	1,217	1,2160	+ 0,09%
335,2	4670,6	1,271	1,2702	+ 0,07%
384,4	5111,4	1,332	1,3300	+ 0,15%
			Mittel	+ 0,28%
			Streuung	± 0,32%

Diese Übereinstimmung ist befriedigend. Im Mittel liegen unsere Zahlen um 0,28% zu hoch. Die Streuung um diesen Mittelwert beträgt ± 0,32%.

8. *Die Versuchsergebnisse*

In den Tabellen 2 — 5 finden wir unter P den Druck in Atmosphären, unter W_D und W_E die von $G = 6{,}0605$ g Kohle desorbierten und expandierten Gasmengen in nccm, und unter $A = \frac{W_D - W_E}{G}$ die von 1 g Kohle adsorbierte Gasmenge in nccm für Argon und in Tabellen 6 — 9, desgleichen für Stickstoff.

In den Diagrammen Abb. 4 und 5 sind die von 1 g Kohle adsorbierten Gasmengen Argon bzw. Stickstoff in Millimol graphisch dargestellt, wobei das Normal-Molvolum des Argons = 22,39 und des Stickstoffs = 22,40 gesetzt ist.

Tabelle 2

Argon 20° C

Nr.	P Atm.	W_D nccm	W_E nccm	A nccm/G
1	4,35	200,8	73,3	21,39
2	8,9	357,7	147,6	34,67
3	27,5	862,7	459,5	66,53
4	46,5	1298,8	786,1	84,60
5	75,5	1897,6	1291,4	100,0
6	104,3	2456,4	1798,7	108,5
7	133,2	2989,0	2313,6	111,4
8	162,2	3500,3	2821,8	112,0
9	191,3	3987,9	3310,2	111,8
10	229,7	4618,4	3968,8	107,2
11	268,4	5770,0	4553,1	101,8
12	307,1	5665,5	5078,5	96,9
13	350,6	6172,9	5621,6	91,0

Tabelle 3
Argon 0° C

Nr.	P Atm.	W_D ncem	W_E ncem	A ncem/G
1	4,35	250,4	77,7	28,50
2	13,3	585,5	242,1	56,64
3	27,5	973,8	481,2	81,28
4	46,5	1451,3	838,1	102,3
5	75,2	2084,7	1377,2	116,7
6	104,3	2685,2	1942,0	122,6
7	133,2	3254,9	2509,7	123,0
8	162,2	3806,0	3068,2	121,7
9	191,3	4334,1	3613,1	119,0
10	229,3	4998,8	4311,0	113,5
11	268,4	5583,2	4933,5	107,2
12	307,1	6094,2	5485,2	100,5
13	345,9	6550,2	5979,8	94,1
14	384,4	6960,6	6420,3	89,2

Tabelle 4
Argon — 25° C

Nr.	P Atm.	W_D ncem	W_E ncem	A ncem/G
1	4,35	333,7	83,0	41,4
2	13,3	724,3	262,9	76,1
3	27,5	1166,1	531,3	104,7
4	46,5	1634,8	923,2	125,7
5	65,8	2151,1	1327,7	135,9
6	94,8	2837,8	1970,5	143,1
7	123,6	3487,0	2623,9	142,4
8	152,5	4111,6	3263,2	139,2
9	191,3	4891,8	4091,3	132,1
10	229,7	5622,8	4879,2	124,0
11	268,4	6235,2	5527,3	116,8
12	307,1	6766,0	6096,1	110,5

Tabelle 5
Argon — 76° C

Nr.	P Atm.	W_D ncem	W_E ncem	A ncem/G
1	4,35	670,6	100,1	94,1
2	17,9	1374,0	441,8	155,5
3	37,1	2052,0	929,7	185,2
4	55,6	2683,1	1496,3	195,8
5	76,0	3370,4	2176,2	197,0
6	94,3	4059,1	2886,2	193,5
7	114,0	4787,3	3683,2	182,2
8	133,2	5443,6	4409,4	170,7
9	161,7	6279,4	5371,0	149,9
10	191,3	6944,8	6139,6	132,9
11	229,7	7661,1	6917,0	122,8
12	267,9	8189,4	7498,3	114,0
13	304,7	8587,8	7936,7	107,4
14	330,3	8846,6	8202,1	106,3

Tabelle 6
Stickstoff + 20° C

Nr.	P Atm.	W_D ncem	W_E ncem	A ncem/G
1	4,35	199,8	71,5	21,17
2	8,90	344,2	146,6	32,60
3	23,5	726,4	388,9	55,69
4	46,5	1208,6	770,2	72,3
5	75,5	1749,1	1225,4	83,1
6	114,0	2399,6	1863,0	88,5
7	152,5	2986,4	2445,0	89,3
8	190,8	3520,0	3000,4	85,7
9	239,4	4156,4	3636,6	85,8
10	287,7	4685,9	4185,5	82,6
11	335,2	5150,9	4670,6	79,3
12	384,4	5575,4	5111,4	76,6

Tabelle 7
Stickstoff 0° C

Nr.	P Atm.	W_D ncem	W_E ncem	A ncem/G
1	0,81	49,8	14,1	5,89
2	1,95	115,1	34,2	13,35
3	2,86	158,3	50,1	19,50
4	4,35	240,0	77,0	26,90
5	8,90	407,3	156,8	41,33
6	17,91	676,6	317,9	59,2
7	27,5	896,0	483,9	68,0
8	46,5	1322,3	821,9	82,6
9	65,8	1710,8	1160,5	90,8
10	85,2	2074,0	1498,2	95,0
11	104,3	2415,3	1830,1	96,6
12	123,6	2738,5	2150,0	97,1
13	142,9	3053,7	2466,0	97,0
14	162,2	3354,1	2774,2	95,7
15	181,6	3636,9	3071,3	93,3
16	210,6	4056,0	3518,9	88,6
17	239,4	4430,0	3893,7	88,5
18	268,4	4766,7	4249,7	85,3
19	307,1	5180,7	4679,9	82,6
20	345,8	5550,8	5068,1	79,6
21	384,4	5890,7	5410,6	79,2

Tabelle 8
Stickstoff — 25° C

Nr.	P Atm.	W_D ncem	W_E ncem	A ncem/G
1	1,37	128,1	26,1	16,83
2	2,91	227,0	55,6	28,28
3	4,35	323,3	83,3	39,60
4	8,90	516,0	170,1	57,1
5	37,1	1298,7	708,2	97,4
6	66,3	1950,8	1277,8	111,0
7	94,8	2528,4	1839,4	113,7
8	133,2	3226,8	2565,2	109,2
9	171,9	3868,4	3239,9	103,7
10	210,6	4465,0	3869,8	98,2
11	258,7	5078,2	4516,1	92,9
12	306,1	5604,0	5095,1	83,8
13	355,5	6059,5	5586,9	78,0

Tabelle 9
Stickstoff — 76° C

Nr.	P Atm.	W_D ncem	W_E ncem	A ncem/G
1	4,35	610,2	101,4	84,0
2	8,9	847,2	207,5	105,5
3	37,1	1783,3	906,6	144,6
4	65,8	2608,1	1676,9	153,6
5	93,8	3353,1	2465,7	146,4
6	132,2	4298,0	3501,7	131,4
7	170,9	5037,2	4364,8	110,9
8	220,2	5834,1	5262,8	94,3
9	268,4	6426,2	5902,1	86,5
10	315,8	6880,5	6397,4	79,7
11	368,1	7341,3	6864,7	78,6

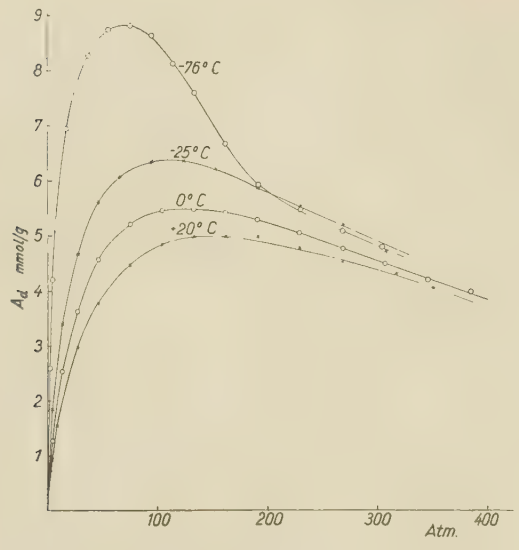


Abb. 4. Adsorption von Argon (Abszisse: Druck in Atmosphären)

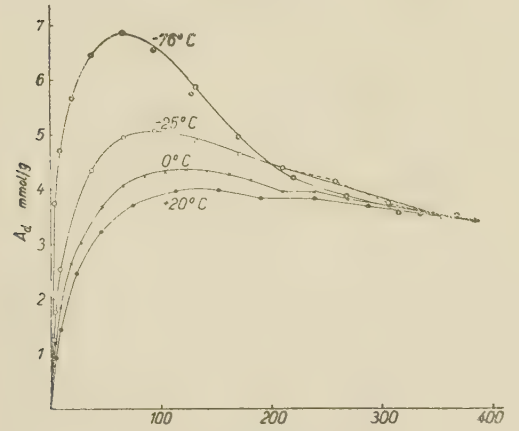


Abb. 5. Adsorption von Stickstoff (Abszisse: Druck in Atmosphären)

Im Teil III haben wir die bei $P<1$ atm erhaltenen Adsorptionswerte mit Hilfe von Interpolationsgleichungen dargestellt, die die Form der Langmuirschen Gleichung haben. Für die vorliegenden Versuche versagt aber diese Gleichung vollständig, weil die Langmuirsche Gleichung der absoluten Adsorption entspricht, während unsere Messungen die differentielle Adsorption ergeben. Wir verschieben deshalb die Darstellung unserer Ergebnisse durch Gleichungen auf den Teil VI, in dem die in II S. 45 [14] entwickelte Gleichung der differentiellen Adsorption auf die vorliegenden Versuche angewendet werden soll.

Hier sei nur bemerkt, daß die gefundenen Adsorptionsisothermen nicht nur das in II theoretisch vorausgesehene Sinken nach Erreichung eines Maximums zeigen, sondern auch sich bei hohen Drucken schneiden (II, Abb. 3, S. 46).

9. Der Einfluß der angenommenen Dichte der Kohle auf die berechneten Werte der Adsorption.

In Teil III S. 10 fanden wir, daß unterhalb einer Atmosphäre Unterschiede zwischen der für die Versuche und Berechnungen angenommenen Dichte der Kohle praktisch ohne Bedeutung sind, aber mit steigendem Druck zunehmen. Wir wollen hier untersuchen, welchen Einfluß die angenommene Dichte (bezüglich der Unsicherheit des Wertes vergl. III S. 4) auf die Ergebnisse unserer Versuche und Rechnungen hat.

Zur Aufnahme der Desorptionsisothermen wurde die Kohle durch ein Metallstück von „gleichem" Volum ersetzt. Dabei wurde die Dichte der Kohle gleich dem pyknometrisch gefundenen Wert 1,62 gesetzt, und das Metallstück erhielt das Volum $v_M = 0{,}618$. Ist v_K das wahre Volum der Kohle, A' die wahre adsorbierte Menge, A die von uns gefundene und d die Dichte des Gases, so ist

$$A' = A - (v_M - v_K)\, d.$$

Falls $v_M = v_K$ ist, wird $A' = A$, und es ergeben sich die Werte unserer Tabellen. Haben wir dagegen die Dichte zu klein, also v_M zu groß gewählt, so werden die Werte der Desorptionsisothermen zu klein und A wird um $(v_M - v_K)\, d$ zu groß, so daß wir diesen Betrag von den gefundenen Beträgen abziehen müssen. Abb. 6 zeigt drei 0° Argonisothermen, die erhalten wurden, indem die Dichte der Kohle gleich 1,62, 1,80 und 2,00 gesetzt wurde. Für Argon ist 1,62 sicher zu klein, 2,00 sicher zu groß, und 1,80 könnte annähernd der richtige Wert sein. Der Charakter der Isothermen ändert sich durch die verschiedenen angenommenen Werte der Dichte der Kohle nicht.

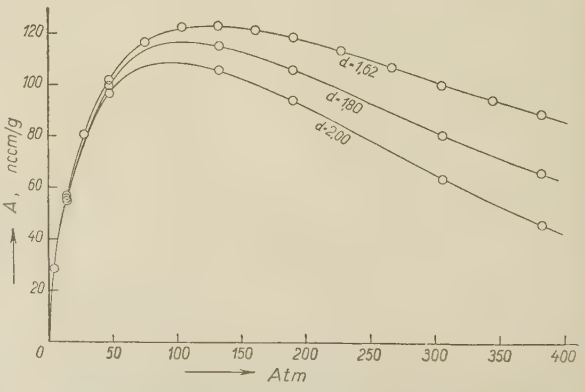


Abb. 6. Der Einfluß der angenommenen Dichte der Kohle auf die berechnete 0°-Argonisotherme

Zusammenfassung

1. Es wurde eine Apparatur und ein Differentialverfahren beschrieben, mit denen die Adsorptionsisothermen von Gasen bis zum Druck von 400 kg/qcm aufgenommen wurden.

2. Mit dieser Apparatur wurden die von 1 g aktiver Kohle adsorbierten Mengen von Argon und Stickstoff bis zum angegebenen Druck bei + 20, 0, — 25 und — 76° C bestimmt.

3. Alle Isothermen steigen, wie vorausgesagt wurde, bis zu Maximalwerten, um dann zu sinken.

4. Eine theoretische Diskussion der Ergebnisse soll in einer nachfolgenden Abhandlung VI erfolgen.

Literatur

1) Steinberg, F., Dissertation (Bonn 1933). — Antropoff, A. von, Z. Elektrochem. **39**, 116 (1933). (Die in dieser Arbeit dargestellten Isothermen stellen die „absolute" Adsorption dar, die aus den Isothermen der differentiellen Adsorption berechnet wurden. Diese Isothermen zeigen deshalb keine Maxima, sondern nähern sich konstanten „Sättigungswerten".)

2) Schaeben, L., Dissertation (Bonn 1939). — Antropoff, A. von, Z. Elektrochem. **42**, 544 (1936), **44**, 596 (1938).

3) Schröder, H. J., Diplomarbeit (Bonn 1940).

4) Jünger, R., Diplomarbeit (Bonn 1943).

5) Jüngerich, W., Dissertation (Bonn 1952).

6) J. Chem. Soc. **24**, 76 (1871).

7) Pfeiffer, E. W. R., Dissertation, Erlangen 1882, Beibl. Ann. Phys. 8, 630 (1884).

8) Dewar, I., Proc. Roy. Inst. Gt. Brit. **18**, 437 (1906).

9) Graham, I. I., Colliery Guardian **122**, 810 (1921).

10) Briggs. H. und W. Cooper, Proc. Roy. Soc. Edin. **41**, 119 (1921).

11) McBain, I. W. u. W. P. Britton, J. Am. Chem. Soc. **52**, 2198 (1930). — Vgl. hierzu W. J. McBain, The Sorption of Gases and Vapoura by Solids, Effect of High Pressures, S. 107 (London 1932).

12) Coolidge, A, S. und H. I. Torwalt, J. Am. chem. Soc. **56**, 544 und 561 (1934).

13) Coppens, L., Raport sur les travaux de 1936, Institut National des Mines **1937**, S. 116.

14) Henning, F., Z. f. angew. Chemie B **20**, 205 (1948).

15) Bezüglich weiterer Konstanten der Apparatur verweisen wir auf die Dissertation von W. Jüngerich.

Aus dem Institut für theoretische Hüttenkunde und physikalische Chemie an der Technischen Hochschule Aachen

Transkristallisation in hochmolekularen Stoffen

Von Ernst Jenckel, Ernst Teege und Walter Hinrichs

Mit 6 Abbildungen

(Eingegangen am 26. September 1952)

A. Einleitung

1. Kühlt man die Schmelze eines hochmolekularen Stoffes, der zur Kristallisation neigt, langsam ab, so entstehen, wie wir früher (1, 2) mitteilten und wie auch andere Autoren (3) gefunden haben, sogenannte Sphärolithe. So werden bekanntlich orientierte Anhäufungen vieler Kristallindividuen zu einem kugeligen Gebilde genannt. Man erkennt einen Sphärolithen bei der Betrachtung unter dem Mikroskop zwischen gekreuzten Nicols an dem dunklen Kreuz auf hellem Grunde, welches beim Drehen des Präparates stehenbleibt und dessen Achsen parallel zu den Achsen der gekreuzten Nicols liegen. Durch Anfärben ließ sich eine radial faserige Struktur der Sphärolithen sichtbar machen (2). Innerhalb der Fasern liegen jedoch die langen Kettenmoleküle parallel zur Oberfläche, also in tangentialer und nicht in radialer Richtung (2). Zu diesem Schlusse kommt man auf Grund eines Vergleiches mit dem voll ausgereckten Material, wobei die Interferenzfarbe zwischen gekreuzten Nicols und nach Zwischenschaltung eines Gipsplättchens verglichen wird. Auf dieses optische Verfahren zur Ermittlung der Lage der Moleküle im Kristall wird weiter unten noch näher eingegangen werden. — Die Schmelzen, aus denen eine spärolithische Kristallisation erfolgen soll, müssen hinreichend hoch erhitzt gewesen sein, worauf nebenbei hingewiesen sei (1).

2. Wir haben neuerdings noch an den in Tab. 1 aufgeführten Stoffen die Fähigkeit zu sphärolithischer Kristallisation feststellen können. Es scheint, daß alle hochmolekularen Stoffe, sofern sie überhaupt zur Kristallisation neigen, sphärolithisch kristallisieren können. Dabei mag besonders darauf hingewiesen sein, daß es sich hier nicht um eine Kristallisation handelt, die durch Dehnen oder Recken erzwungen wurde, wie etwa im gedehnten Kautschuk oder in den gereckten Fasern. Die Lage der Kettenmoleküle, nach dem eben erwähnten optischen Verfahren ermittelt, ist die gleiche, nämlich eine tangentiale, wie früher gefunden. Die Polyester konnten so nicht untersucht werden, da sie sich nicht strecken ließen.

Die Tabelle enthält außerdem eine Angabe des Schmelzbereiches. Der Beginn des Schmelzens wurde aus dem plötzlichen starken Erweichen der Substanz ermittelt und als Endpunkt des Schmelzens ist die Temperatur notiert, bei der eine klare Schmelze entstanden ist, die zwischen gekreuzten Nicols keine Aufhellung mehr zeigt (optischer Schmelzpunkt).

Tabelle 1*)

Sphärolithisch kristallisierende hochmolekulare Stoffe, in Klammern der Schmelzbereich.

1. Igamid U, Polykondensat aus Butandiol 1,4 und Hexandiisocyanat 1,6 (178—193° C).
2. Igamid A, Polykondensat aus Hexamethylendiamin und Adipinsäure (212—224° C).
3. Igamid 6 A, gemischtes Polymerisat (189—204° C)
4. Igamid B, Polykondensat aus Caprolactam (207—216° C).
5. Polyurethan UO, Polykondensat aus Undecamethylendiisocyanat und Octadecandiol (196—208° C)
6. Polyurethan 1,6—1,6, Polykondensat aus Hexamethylendiisocyanat 1,6 und Hexandiol 1,6 (202—209° C).
7. Polyurethan F 3, Polykondensat aus Hexamethylendiamin und Bischlorkohlensäureester mit verschiedenen Esterkomponenten. Komponenten: Butandiol 1,4, Diglykol, andere Diole, daher Urethan-, Äther- und Esterbrücken (183—198° C).
8. Polyurethan F 8, Zusammensetzung wie Polyurethan F 3, nur größere Anzahl von Ätherbrücken (196—204° C).
9. Polyurethan Fl 2, Polykondensat aus Hexamethylendiamin und Bischlorkohlensäureester. Esterkomponenten: 1,4 Butandiol und 1,6 Methylhexandiol, daher nur Urethanbrücken (189—201° C).
10. Polyäthylen (183—196° C).
11. Lupolen H, Polyäthylen (178—189° C).
12. Polyester A, Ester aus Glykol und Adipinsäure (51—60° C).
13. Polyester B, Ester aus Butandiol 1,4 und Adipinsäure (39—44° C).

B. Die Transkristallisation

1. In unseren früheren (1, 2) Versuchen hatten wir die Schmelze des hochmolekularen Stoffes — vorzugsweise des Polyurethans — in einem Ofen auf einem Objektträger erschmolzen und mit Hilfe eines Deckgläschens zu einer dünnen Folie ausgedrückt, in der beim Abkühlen die Sphärolithbildung mikroskopisch bequem verfolgt werden konnte. Wir haben uns jetzt dafür interessiert, nicht nur in der Draufsicht (vgl. Abb. 1), sondern auch in der Quersicht zu beobachten. Hierzu mußten die Folien von ihrer Unterlage abgelöst und dann quer geschnitten werden. Die Ablösung der Folie vom Objektträger bereitet oft Schwierigkeiten. Wir haben daher die Schmelze zwischen Messingplatten, die mit Aluminiumfolie verkleidet waren, ausgepreßt; die Aluminiumfolie kann dann nach der Abkühlung leicht mit kalter verdünnter Salzsäure, die etwas Kupfersulfat enthält, abgelöst werden. Die freigelegte Folie wurde in Paraffin eingebettet und der entstandene Paraffinblock mit dem Mikrotom geschnitten. Meistens wurden Schnitte mit einer Dicke von 0,02 mm hergestellt. Sie wurden auf einem Objektträger mit einer Mischung gleicher Teile Hühnereiweiß und Glycerin hauchdünn aufgekittet. Der Kitt verhielt sich optisch indifferent. Nach 24 Stunden wurde das Paraffin durch schwaches Erwärmen des Objektträgers flüssig gemacht und mit Xylol abgespült. Der auf dem Objektträger haftende Folienquerschnitt konnte nun im Polarisationsmikroskop untersucht werden.

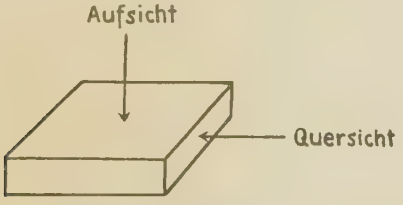


Abb. 1. Schematische Darstellung der Draufsicht (A) und der Quersicht (B)

2. Der Querschnitt zeigt oft in der Mitte die bekannten kugeligen Sphärolithe mit dem charakteristischen schwarzen Kreuz. Außerdem beobachtet man aber, und davon soll in dieser Arbeit ausführlicher die Rede sein, eine Kristallisation in Form von Streifen, die, senkrecht auf den Kühlflächen, d.h. den Oberflächen der Folie stehend, in das Innere hineingewachsen sind. Diese Art der Kristallisation wird in der Metallkunde als Transkristallisation (Stengelkristallisation) bezeichnet, und diesen Ausdruck wollen wir hier übernehmen. Abb. 2 und 3 zeigen einige Beispiele. Die Oberfläche des Präparates steht dabei parallel und senkrecht zu den Nicols, während in anderen Lagen die transkristalline Schicht aufhellt. Offenbar ist die transkristalline Zone von der Oberfläche her in das Innere der Folie gewachsen, bis sie entweder mit der gegenüberliegenden transkristallinen Zone oder mit einem inzwischen entstandenen kugeligen Sphärolithen*) zusammenstieß. Das mikroskopische Bild dieser Präparate ändert sich nicht, auch wenn man zuvor bis zu 300 Stunden auf Temperaturen bis unmittelbar vor dem Schmelzpunkt (auf 170° bei Polyurethan) erhitzt hatte. Es erwies sich weiterhin, daß die zur Oberfläche senkrechte Streifung der Transkristallisation nicht etwa herrührt von der Schnittrichtung des Mikrotoms, denn unter verschie-

*) Für die Überlassung dieser Stoffe danken wir der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik, den Farbwerken Bayer und den Farbwerken Höchst.

*) Diesen steht in der Richtung normal zur Oberfläche weniger Zeit zum Wachsen zur Verfügung als in der senkrechten Richtung. Daher beobachtet man in der Quersicht Ellipsen, deren kleiner Radius nach einer einfachen Rechnung die Hälfte des großen Radius ausmachen sollte, was ungefähr zutrifft.

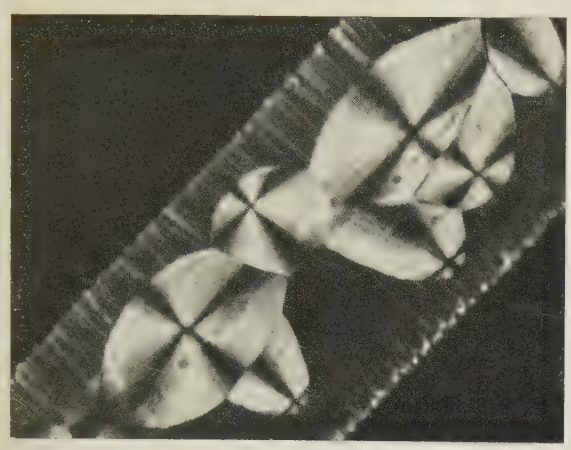


Abb. 2. Quersicht durch eine Folie aus Igamid A. Transkristalline Schicht an der Oberfläche, kugelige Sphärolithe in der Mitte des Präparates (Vergr. 270 fach)

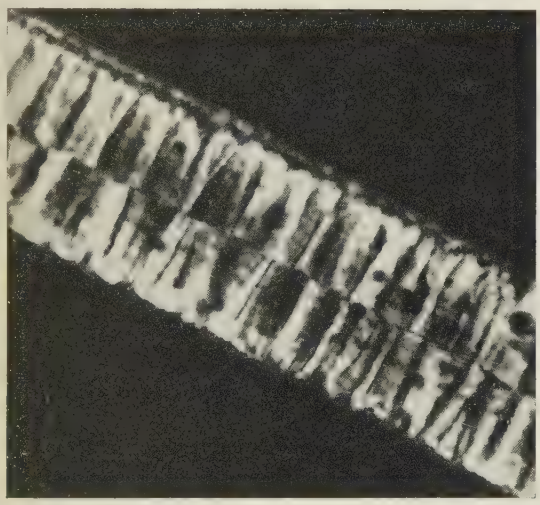


Abb. 3. Quersicht durch eine dünne Folie aus Igamid A, Foliendicke 0,052 mm. Vollständige Transkristallisation (Vergr. 270 fach)

denen Schnittrichtungen erhält man stets das gleiche Bild. Eine Transkristallisation an hochmolekularen Stoffen wird unseres Wissens an dieser Stelle erstmalig beschrieben.

Transkristallisation wurde nur beobachtet an Polyurethan und den oben angeführten Polyamiden. Sie wurde nicht beobachtet an Polyäthylen. Nicht untersucht wurden die oben angeführten Polyester, da sie sehr weich sind und es Schwierigkeiten machte, Querschnitte herzustellen. Wahrscheinlich enthalten jedoch die Polyester-Folien keine transkristalline Zone (s. w. u.).

3. In der transkristallinen Zone sind die Kettenmoleküle vorzugsweise parallel zur Oberfläche der Folie, also senkrecht zur Streifung der Transkristallisation angeordnet. Diese Orientierung läßt sich in der gleichen Weise feststellen wie früher diejenige in den kugeligen Sphärolithen. Hierzu betrachtet man den Querschnitt unter dem Mikroskop zwischen gekreuzten Nicols und nach Zwischenschaltung eines Gipsplättchens rot 1. Ordnung in der in Abb. 4 angedeuteten Weise. Die Zone der Transkristallisation erscheint dann blau, wenn die Kühlflächen mit der Richtung des Gipsplättchens übereinstimmen, bzw. gelb in der dazu senkrechten Lage. In den gleichen Farben erscheinen die der Oberfläche benachbarten Quadranten der kugeligen Sphärolithe, die ihrerseits wiederum in der Farbe mit einer maximal ausgereckten Folie übereinstimmen, die mit ihrer Zugrichtung parallel bzw. senkrecht zum Gipsplättchen steht, wie früher gezeigt wurde.*)

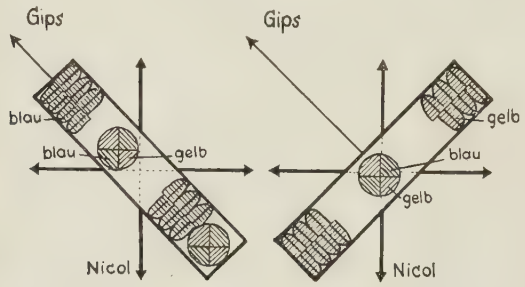


Abb. 4. Schematische Darstellung der Bestimmung der Lage der Kettenmoleküle in der transkristallinen Schicht durch Vergleich mit den kugeligen Sphärolithen, d. h. letzten Endes mit einer maximal ausgereckten Folie

Man darf bei einer solchen Folie annehmen, daß die langen Kettenmoleküle sich parallel zur Zugrichtung gelagert haben. Mit anderen Worten: in der Zone der Transkristallisation müssen die langen Kettenmoleküle ebenso liegen wie in dem maximal ausgereckten Material, d.h. also sie liegen senkrecht zur Streifung der Transkristallisation vermutlich derart, daß sich kristalline Bereiche aus mehreren Kettenmolekülen orientieren. Dieser Befund legt es zusammen mit der unmittelbaren Beobachtung nahe, anzunehmen, daß die transkristalline Zone in der gleichen Struktur aufgebaut ist wie die kugeligen Sphärolithe.

Die Entstehung der transkristallinen Zone darf man sich dann folgendermaßen vorstellen:

An der Oberfläche der Folie sind offenbar zahlreiche Kristallisationskerne entstanden, daher können die von den Kernen her sich ausbildenden Sphärolithe nur in

*) In Abb. 5 der früheren (2) Arbeit sind die Farben verwechselt.

einer Richtung wachsen, das Wachstum in der seitlichen Richtung wird durch die Nachbarsphärolithe behindert. So kommt es, daß am Ende an Stelle einer Sphärolithkugel nur ein schmaler Sektor eines Sphärolithen entsteht, welcher den Eindruck eines stäbchen- oder stengelförmigen Kristalls macht. In der Tat hat M. Herbst röntgenographisch an solchen Folien sowohl an den kugeligen Sphärolithen als auch in dem scheinbar sphärolithfreien, in Wirklichkeit von Transkristallisation erfüllten Raum Kristallisation festgestellt (4).

4. In diesem Zusammenhang mag auf eine schon früher (2) mitgeteilte Beobachtung hingewiesen werden, wonach bei Beobachtung in Draufsicht in genügend dünnen Folien, nämlich unter einer Dicke von 0,01—0,02 mm, keine Sphärolithe beobachtet werden. Die Quersicht lehrt, daß es in der Tat Folien gibt (vergl. Abb. 3), bei denen die Transkristallisation bis zur Mitte der Folie vorgedrungen ist, so daß kugelige Sphärolithe überhaupt nicht mehr entstehen. Eine solche Folie zeigt in der Draufsicht keine Sphärolithenkreuze und nur ein sehr schwach und undeutlich ausgebildetes Netzwerk. Bei hinreichend dünnen Folien wird am ehesten vollständige Transkristallisation zu beobachten sein. Die Tatsache, daß bei Draufsicht in diesen Folien keine schwarzen und weißen Stellen, geschweige denn Sphärolithenkreuze beobachtet werden, während das sehr wohl bei Quersicht in Gestalt von Streifen der Fall ist, weist weiter darauf hin, daß Kettenmoleküle zwar parallel zur Folienoberfläche, im übrigen aber ungeordnet liegen, entsprechend der schaligen Anordnung der Kettenmoleküle im kugeligen Sphärolithen.*)

Entsprechend dem Fehlen einer transkristallinen Schicht beim Polyäthylen und den Polyestern gelingt es bei diesen Stoffen auch nicht, sphärolithfreie Folien herzustellen, auch wenn sie sehr dünn sind.

5. Die Dicke der transkristallinen Zone hängt von der Abschreckgeschwindigkeit ab. Hierzu wurde Polyamid (Igamid A), bei dem sich diese Beobachtung besonders deutlich machen läßt, zwischen Messingplatten und Aluminiumfolien, wie oben angegeben, zu einer Folie gepreßt. Sodann wurde das Ganze in einem Ofen bei einer Temperatur, die 20° oberhalb der Schmelztemperatur lag, noch einmal aufgeschmolzen und dann auf verschiedene Temperaturen, nämlich in Paraffinöl von 150° und 130° oder in Wasser von 0—100° abgeschreckt. Die aus diesen Folien gewonnenen Querschnitte zeigen dann eine transkristalline Zone, deren Dicke mit zunehmender Abschreckgeschwindigkeit abnimmt. Die Ergebnisse sind in Abb. 5 wiedergegeben. Gerade A bezieht sich auf Proben, die zwischen Messingplatten abgeschreckt waren; die Dicke der transkristallinen Zone ändert sich nicht merklich, wenn man an Stelle des Messings Kupfer- oder Bleiplatten verwendet, obwohl die Wärmeleitfähigkeiten sich wie 3:12:1 verhalten. Die Gerade B bezieht sich auf Proben, bei denen

*) An der Berührungsstelle zweier solcher Sphärolith-Sektoren scheinen jedoch die Kettenmoleküle nicht mehr ganz parallel zur Oberfläche zu liegen; daher werden trotz der Lage der Präparat-Oberfläche parallel zu einem Nicol helle Streifen beobachtet.

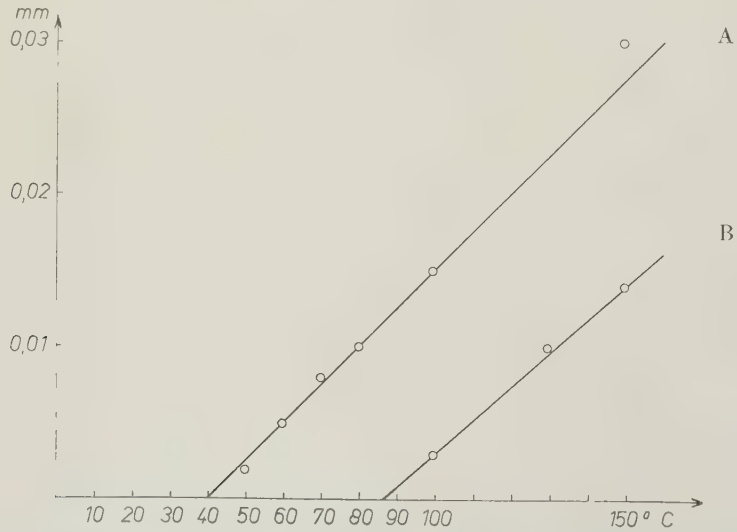


Abb. 5. Dicke der transkristallinen Schicht in Abhängigkeit von der Abschrecktemperatur. A zwischen Aluminiumfolie und Messingplättchen abgeschreckte Folie des Polymerisates. B mit freier Oberfläche abgeschreckte Folie

man das Polymerisat auf eine Aluminiumfolie aufgestrichen hatte, so daß die freie Oberfläche unmittelbar mit der Kühlflüssigkeit in Berührung kam. Bei einer Abschrecktemperatur von 40° im ersteren Falle und von 87° im letzteren Falle verschwindet die transkristalline Zone. Mit sinkender Temperatur sinkt also auch, wie zu erwarten, die Kristallisationsgeschwindigkeit im Sinne Tamanns, d.i. die Geschwindigkeit, des Fortschreitens der Kristallfront, die der Dicke der Zone proportional ist. Immerhin mag bemerkt werden, daß auch bei sehr hoher Temperatur, spätestens beim Schmelzpunkt, notwendigerweise die Kristallisationsgeschwindigkeit, d.h. die Dicke der transkristallinen Schicht, wieder gleich Null werden muß. In der Tat ist die transkristalline Zone bei langsamer Abkühlung recht dünn. Die Geraden der Abb. 5 müssen also bei Temperaturen oberhalb von 150° umbiegen und bei etwa 224°, dem Punkt des beginnenden Schmelzens des Polyamids, wieder die Temperaturachse erreichen. Übrigens braucht die ermittelte Kristallisationsgeschwindigkeit nicht notwendigerweise zu den angegebenen Temperaturen zu gehören, sondern es wird nur ausgesagt, daß beim Abschrekken bei einer Temperatur zwischen der Schmelztemperatur und der Abschrecktemperatur die Kristallisation vor sich gegangen ist. Da diese Temperatur umso tiefer liegen wird, je schroffer abgeschreckt wurde, bleibt der Charakter der Kurven als Kurven der Kristallisationsgeschwindigkeit erhalten.

Bei scharfem Abschrecken wird die transkristalline Zone nicht nur dünner, sondern auch undeutlicher, indem der Kontrast zwischen hell und dunkel mehr und mehr verschwindet. An einer mit freier Oberfläche auf 100° abgeschreckten Folie war die Transkristallisation kaum noch zu erkennen. Man muß daher annehmen, daß mit sinkender Abschrecktemperatur ein immer kleinerer Teil der kristallinen Bereiche sich sphärolithisch angeordnet hat und daher optisch sichtbar wird.

C. Einige weitere Beobachtungen

1. Schreckt man in der eben beschriebenen Weise auf Temperaturen unter etwa 40°C bzw. 87°C (vergl. Abb. 5) ab, so beobachtet man, wie schon erwähnt, auch in der Quersicht keinerlei Struktur, wohl aber beobachtet man bei Quersicht, daß sich das Präparat bei richtiger Stellung zu den gekreuzten Nicols über seiner ganzen Fläche, also ohne eine Struktur erkennen zu lassen, aufhellt. Das weist also darauf hin, daß eine Doppelbrechung entstanden ist.

Es lag zunächst nahe, diese Aufhellung auf eine Spannungsdoppelbrechung zurückzuführen, die beim Schneiden des Präparates entstanden ist. Die Aufhellung bleibt jedoch bestehen, auch wenn das Präparat zuvor auf 170°C erhitzt wurde. Damit dürfte gezeigt sein, daß eine innere Spannung nicht die Ursache der Aufhellung sein kann und nur Orientierung übrigbleibt. Man beobachtet nun weiter, daß die Lage des Präparates bei maximaler Aufhellung von der Richtung abhängt, in der das Messer über das Präparat geführt wurde. Untersucht man in der gleichen Weise wie oben durch optischen Vergleich mit einer maximal ausgereckten Folie die Lage der Kettenmoleküle innerhalb dieser Präparate, so findet man, daß jetzt die Kettenmoleküle sich parallel zur Schneide des Messers angeordnet haben. Das Netzwerk aus Kettenmolekülen, die durch kleine regellos orientierte kristalline Bereiche miteinander vernetzt sind, hat sich also vor der Schneide des Messers zusammengeschoben. Dieser Effekt tritt aber nur bei einem Material auf, das keine sphärolithische Kristallisation, sei sie kugeliger oder transkristalliner Art, aufweist.

2. Die Sphärolithe sind auch zu einer Art eutektischer Kristallisation befähigt. In Abb. 6 ist die Kristallisation in einem als Betriebsprobe bezeichneten Polyester A wiedergegeben. Man erkennt die aufeinanderfolgende Abscheidung verschiedener Bestandteile infolge Anreicherung und Übersättigung, wie es für die eutektische Abscheidung charakteristisch ist.

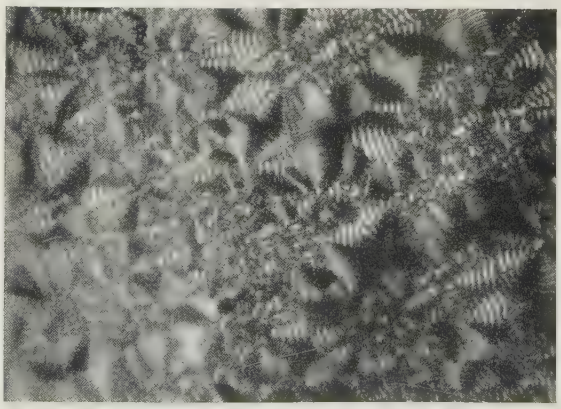


Abb. 6. „Eutektische" Kristallisation in einem Sphärolithen. Polyester A, ungereinigt

Nach mehrmaligem Reinigen der Substanz durch Lösen und Ausfällen ergibt die erneute Kristallisation nicht mehr die ringförmigen Abscheidungen, sondern Sphärolithe der üblichen Form. Es mag dahingestellt bleiben, ob es sich hier um einen Vorgang handelt, der der eutektischen Kristallisation (2 Stoffe lösen sich in der Schmelze, aber nicht im Kristallzustand) an die Seite zu stellen ist, oder um eine Entmischung in zwei flüssige Phasen, die zufällig ungefähr bei der Schmelztemperatur einsetzte, was wahrscheinlicher erscheint.

3. Es wurde früher (2) mitgeteilt, daß die ersten Anfänge der Kristallisation bei langsamem Abkühlen in der Ausbildung kleiner Kügelchen bestehen, die noch keine sphärolithische Struktur zeigen. Es wurde bereits darauf hingewiesen, daß bei weiterem Wachstum diese „Kugeln" sehr leicht in solche mit typischer Sphärolithstruktur übergehen. In dieser Arbeit konnten sphärolithfreie Kugeln nicht wiedergefunden werden, was entweder darauf zurückzuführen sein mag, daß sie so leicht in die sphärolithische Struktur übergehen, oder darauf, daß bei der Untersuchung im Phasenkontrast-Mikroskop, das jetzt verwandt wurde, die Kontraste im mikroskopischen Bild von vornherein stärker sind.

D. Sphärolithische und sphärolithfreie Kristallisation. Glasige Erstarrung

Im ganzen kommt man jetzt zu der folgenden Darstellung über die Vorgänge beim Abkühlen der Schmelze.

Bei sehr langsamer Abkühlung entsteht keine wesentliche Temperaturdifferenz zwischen der Oberfläche und dem Inneren der Folie. Infolgedessen bilden sich überall wenige Kerne aus, die zu großen kugeligen Sphärolithen heranwachsen. Die Sphärolithe enthalten die kristallinen Bereiche oder wenigstens einen Teil von ihnen in tangentialer Anordnung. Daneben enthalten sie glasige Anteile.

Bei rascherer Abkühlung entsteht ein Temperaturunterschied zwischen der Oberfläche und dem Innern der Folie. Dieser bedingt, daß an der Oberfläche zahlreiche Keime entstehen, welche Veranlassung zur Transkristallisation geben. Die Transkristallisation wächst so lange fort, bis sie durch kugelige Sphärolithe, die mittlerweile im Innern der Folie entstanden sind, oder durch eine andere Transkristallisationsfront am weiteren Wachstum gehemmt wird.

Zugleich ordnen sich immer weniger kristalline Bereiche in der sphärolithischen Anordnung, wie wegen der verminderten inneren Beweglichkeit zu erwarten ist, so daß schließlich weder Sphärolithe noch Transkristallisationen sichtbar werden. Wie aus der Existenz einer Schmelzwärme, die freilich mit steigender Abkühlungsgeschwindigkeit abnimmt (1), aus der gleich zu besprechenden Verfestigung der unterkühlten Schmelze und aus den Dichtemessungen von Brenschede (3) folgt, ist dennoch das Material mehr oder weniger kristallin. Die kristallinen Bereiche müssen jedoch wahllos im Material liegen, so daß ein optischer Effekt und damit das Sichtbarwerden eines Sphärolithen nicht mehr auftreten kann. Wir sprechen hier von unsichtbarer Kristallisation.

Beim Abschrecken auf sehr tiefe Temperatur (— 60°) entsteht, wie schon früher mitgeteilt wurde, ein Glas. Dieses Glas erweicht beim Erhitzen auf Temperaturen von ungefähr —20 bis —10°. Bei weiterem Erhitzen verbleibt es jedoch nicht im weichen Zustande, sondern wird irreversibel fest, was man auf eine Kristallisation zurückführen muß. Die so entstandene Kristallisation ist wieder eine unsichtbare mit regelloser Verteilung der kristallinen Bereiche.

Zusammenfassung

Es wurde festgestellt, daß bei geeignetem Abschrekken von Polyurethan und Polyamiden, nicht aber von Polyäthylen und wahrscheinlich nicht von Polyestern eine Transkristallisation in Querschnitten der Proben zu beobachten ist. Unter Transkristallisation wird hier in Anlehnung an die entsprechende Bezeichnung der Metallkunde eine stengelige Kristallisation verstanden, die senkrecht auf der Kühlfläche steht und in das Innere der Probe hineinwächst. Ihrer inneren Struktur nach sind diese stengeligen Kristallisationen Sektoren aus kugeligen Sphärolithen.

Literatur

1) Jenckel E. u. H. Wilsing, Z. Elektrochem. **53**, 4 (1949).

2) Jenckel E. u. E. Klein, Kolloid-Z. **118**, 86 (1950).

3) Kirchhoff, Kautschuk **5**, 175 (1929). — Smith, Saylor u. Wing, Bur. Stand. J. **10**, 479 (1933); **13**, 453 (1934) (Guttapercha und Kautschuk aus der Lösung). — Bunn, C. W. u. E. V. Garner, Proc. Roy. Soc. A **189**, 39 (1947). — Bunn, C. W. u. T. C. Alcook, Trans. Far. Soc. **41**, 317 (1945) (Polyäthylen). — Bryannt, W. M. D., J. Pol. Sc. **2**, 547 (1947) (Polyäthylen). — Gabler, R., Naturw. **35**, 284 (1948) (Perlon und Nylon auch aus Lösung). — Langkammever, C. M. u. W. E. Catlin, J. Pol. Sc. **3**, 305 (1948) (Nylon). — Brenschede, W., Koll. Z. **114**, 35 (1949) (verschiedene Polyamide). — Brenschede, W., Z. Elektrochemie, **54**, 191 (1950).

4) Herbst, M., zitiert bei W. Brenschede, Z. Elektrochem. **54**, 191 (1950) vergl. a. Herbst, M., Z. Elektrochem. **54**, 318 (1950) — Zahn, H., u. K. Kohler, Kolloid Z. **118**, 115 (1950). — Zahn, H. u. M. Winter, Kolloid Z. **128**, 142.

Aus der Chemischen Abteilung am Hygienischen Institut der Universität Kiel

Über die Spinnbarkeit kolloider Lösungen

Von Heinrich Thiele und Herbert Lamp

Mit 16 Abbildungen

(Eingegangen am 9. September 1952)

I. Definition

Die Fähigkeit, reversibel flüssige Fäden zu bilden, bezeichnet man als Fadenziehvermögen, Spinnfähigkeit oder Spinnbarkeit*).

Die Zahl der Stoffe, die spinnbare Lösungen ergeben, ist groß. Die Mucine oder Schleimstoffe, Pektine, Klebstoffe verschiedener Art, Eiweißstoffe, Al-Seifen, Hg-Sulfosalicylsäure, sowie viele Ausgangslösungen zur Herstellung von Kunstfasern gehören hierzu. Auch die Sole der Alkaliseifen können unter bestimmten Bedingungen Spinnbarkeit zeigen (2). Die beim Spinnen entstehenden Fäden können zeitlich beständig sein, wie die Kunstfasern, meist sind sie aber nur dynamisch beständig.

II. Fragestellung

Aufgabe dieser Arbeit war es, ein Gerät zur quantitativen Bestimmung der Spinnbarkeit zu schaffen, durch Messung einiger ausgewählter spinnbarer Systeme Anschluß an die bereits vorliegenden Untersuchungen zu gewinnen und die Abhängigkeit der Spinnbarkeit vom p_H bei Seifensolen in Weiterführung von Untersuchungen über die Gestaltsänderung der Seifenmizelle (2) zu ermitteln.

Außerdem sollte versucht werden, den Vorgang der Fadenbildung und den Moment des Reißens des Fadens mittels Zeitlupenfilm zu analysieren, sowie durch vergleichende Betrachtung der inneren und äußeren Eigenschaften der verschiedenen spinnbaren Systeme einen Beitrag zur Theorie der Spinnbarkeit zu leisten.

In neuerer Zeit sind auf dem Gebiete spinnbarer physiologischer Flüssigkeiten mehrere Untersuchungen bekannt geworden. Namentlich das System Hyaluronsäuren/Hyaluronidase ist bearbeitet worden (3). Im Laufe solcher Untersuchungen wurden auch Messungen der Änderung der Spinnbarkeit durch die Einwirkung von Fermenten auf die spinnbaren Mucine ausgeführt (1, 4). Es scheint daher wichtig zu sein, sich mit den Grundfragen der Spinnbarkeit zu beschäftigen.

III. Bisherige Methoden

Die anscheinend ersten systematischen Untersuchungen über die Spinnbarkeit stammen von Fano mit folgender Versuchsanordnung (5): Eine feststehende Pipette taucht ein kleines Stück in die zu untersuchende Flüssigkeit ein, die sich in einer Küvette befindet. Die Pipette wird vorsichtig angesaugt. Der Meniskus der spinnbaren Flüssigkeit in der Küvette senkt sich nun bis unter das Pipettenende und immer weiter, bis der von der Oberfläche der Flüssigkeit bis zum Pipettenende gebildete Faden reißt. Die Fadenlängen betragen hier auch bei gut spinnbaren Lösungen höchstens 2 cm, so daß sich diese Methode für genauere quantitative Messungen nicht eignet.

Aggazotti (6) ließ die zu untersuchende Flüssigkeit aus einer Pipette austropfen. Die Pipette wurde in einem geeigneten Apparat schrittweise hochgezogen, bis der Faden riß. Diese Anordnung ergab längere, also besser meßbare Fäden.

Tammann und Tampke (7) führten eine neue Methodik ein, indem sie einen in die Flüssigkeit eintauchenden Glasstab von Hand mit möglichst konstanter Geschwindigkeit senkrecht emporzogen und die Länge des gebildeten Flüssigkeitsfadens im Moment des Reißens auf einem dahinter befindlichen Maßstab ablasen.

Jochims (8) verbesserte diese Methode dadurch, daß er das Ziehen des Glasstabes mechanisch durch ein Schwungrad besorgte. Er erreichte dadurch bessere Geschwindigkeitskonstanz.

Erbring (9) konstruierte schließlich ein Gerät, mit welchem die jeweils konstante Ziehgeschwindigkeit meßbar in den Grenzen zwischen 3 und 28 cm/sec variiert werden konnte. Als Ziehkörper verwendete er eine dickwandige Glaskapillare mit einer kegelförmigen Erweiterung am unteren Ende. Hiermit wurde eine große Anzahl spinnbarer Flüssigkeiten systematisch untersucht und reproduzierbare Ergebnisse erhalten.

Gunter (1) benutzte für seine Untersuchungen über die Hyaluronidase ein Gerät, welches die Grundzüge dieses Apparates verwendet, aber die visuelle Ablesung der Fadenlänge im Moment des Reißens durch eine selbsttätige Registrierung verbessert. Durch den gebildeten Faden ist ein hochfrequenter Schwingkreis gelegt. Im Moment des Reißens wird der Strom unterbrochen und die Fadenlänge durch einen Schreibstift auf einer mitlaufenden Trommel direkt aufgezeichnet.

Nach all diesen Methoden mißt man also die unter bestimmten Bedingungen gebildeten maximalen Fadenlängen.

Nitschmann und Schrade griffen das Problem von einer anderen Seite an (10). Sie postulierten, daß flüssige Systeme nur dann spinnbar sein können, wenn ihnen eine bestimmte Viskositätsanomalie eigen

*) Im folgenden wird nur der Ausdruck Spinnbarkeit gebraucht, weil er in der deutschen Literatur am meisten verwendet wird und sich auch im ausländischen Schrifttum durchsetzt (1).

ist. Diese besteht darin, daß die Viskosität mit steigender Zugspannung pro Querschnittseinheit zunimmt. Diese sogenannte Orientierungsviskosität habe sich bisher einer näheren Erforschung entzogen, weil sie in den üblichen Viskosimetern mit Scherung längs einer Wand nicht ohne weiteres beobachtet werden könne.

Die Viskositätsmessungen zum Nachweis des gesuchten Effektes müßten also am fließenden Faden selber vorgenommen werden. Die Verfasser konstruierten zu diesem Zweck eine Spinnwaage (Abb. 1).

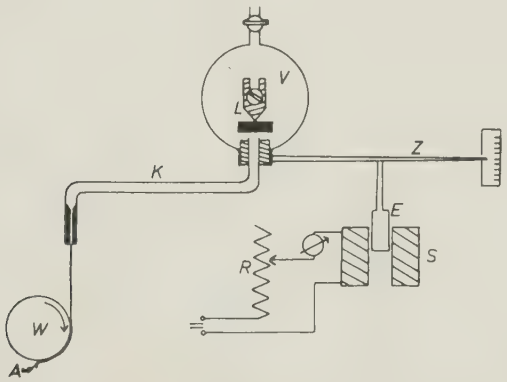


Abb. 1. Spinnwaage von Nitschmann und Schrade Schematisch

An ein zylindrisches Vorratsgefäß V ist nach der einen Seite eine an ihrem Ende senkrecht umgebogene Kapillare K waagerecht angesetzt, nach der anderen Seite ein Zeiger Z. Die Anordnung ist als Waage ausgebildet und ruht in ihrem Schwerpunkt mittels zweier Stahlschneiden L auf zwei flach geschliffenen Lagern. Mittels eines Überdruckes in V wird aus K der Flüssigkeitsfaden herausgepreßt, welcher sich tangential an die drehbare Walze W anlegt. Ein kleiner Schaber A kratzt das von der Walze mitgenommene Material wieder ab. Die Umfangsgeschwindigkeit von W entspricht bei Beginn der Versuchsreihe genau der Fallgeschwindigkeit des Flüssigkeitsfadens am Berührungspunkt. Im Verlauf der Meßreihe wird die Umfangsgeschwindigkeit von W schrittweise gesteigert und der sich ergebende Ausschlag des Zeigers Z sofort durch Verschieben des zuvor auf Gewichte geeichten Widerstandes R kompensiert. Der Widerstand R regelt die Stromstärke im Solenoid S, in welches der am Zeiger Z befestigte Eisenkern E hineinragt. Der Endwert der Meßreihe ist erreicht, wenn der Faden reißt. Die auf diese Weise erhaltenen Meßwerte werden nach entsprechender Umrechnung in die von Trouton (11) angegebene Formel

$$\eta = \frac{1}{3}\frac{P}{q} \cdot \frac{l}{\Delta l} \cdot \Delta t,$$

worin P = Zugkraft in dyn,
q = Querschnitt in cm^2,
l = Länge des Fadens in cm

sind, eingesetzt und die bei den verschiedenen Zugspannungen herrschende Viskosität η berechnet.

Die Verfasser konnten an zwei ausgewählten hochviskosen und gut spinnbaren Lösungen die von ihnen postulierte Viskositätsanomalie einwandfrei nachweisen.

Diese Methode schien aber für die von uns beabsichtigten Messungen an den niederviskosen Seifensolen nicht geeignet zu sein, da sie schon bei den von Nitschmann und Schrade gemessenen hochviskosen und gut spinnbaren Lösungen mit Fehlergrenzen von 10 bis 15% arbeitet. Deshalb wurde für unsere Untersuchungen auf die Bestimmung der maximalen Fadenlänge zurückgegriffen.

IV. Meßgerät

An das Gerät sind folgende Anforderungen zu stellen: Die Geschwindigkeit, mit welcher der Ziehkörper aus der Flüssigkeit gezogen wird, muß konstant sein. Vibrationen, die im Antriebsmechanismus entstehen könnten, dürfen sich nicht auf den Vorgang des Fadenziehens übertragen. Äußere Einflüsse, wie Luftströmungen und stärkere Temperaturänderungen, sollten ferngehalten werden. Für eine Meßreihe sollte möglichst wenig Substanz verbraucht werden. Aus ein und demselben Flüssigkeitsvolumen muß also der Faden bei gleichen Bedingungen beliebig oft gezogen werden können, um reproduzierbare Werte zu messen. Die jeweils konstante Ziehgeschwindigkeit muß durch einfache Handgriffe variiert werden können.

Schließlich ist es von Interesse zu erfahren, in welcher Weise die Dimensionen und die Eintauchtiefen der Ziehkörper Einfluß haben auf die Länge der gebildeten Flüssigkeitsfäden. Daher sollten die Ziehkörper leicht auswechselbar sein.

Nach Vorversuchen erwies sich folgende Anordnung als brauchbar (Abb. 2):

Auf der Marmorplatte A, welche durch Schraubfüße B und Libelle genau horizontal eingestellt werden kann, ist vertikal das Brett C angebracht, an welchem horizontal das Tischchen D angeschraubt ist. Dieses trägt die Küvette E mit der zu untersuchenden Flüssigkeit. An den durch das Tischchen D geführten, am Brett C unten starr befestigten und oben durch Spannschrauben F gehaltenen Stahlsaiten G gleitet mit seinen vier Füßen das Messingprisma H, in welches die auswechselbaren Ziehkörper J eingeschraubt werden. Das Prisma H hängt an der Schnur K, welche über zwei an dem senkrecht verschiebbaren Arm L angebrachte Rollen nach unten zum Antriebsmechanismus geführt wird. Als Schnur wird gewachster Leinenzwirn verwendet. Versuche mit Perlonschnur zeigten, daß diese zu elastisch ist. Der Anfahrimpuls ergibt bei elastischer Schnur Schwingungen, welche sich über den gesamten Vorgang des Fadenziehens erstrecken können und Anlaß zu Meßfehlern geben. Seitlich am vertikalen Brett C ist der Maßstab M zur Messung der Fadenlänge angebracht. Das Ganze wird mit einer Schutzhülle aus Cellophan um-

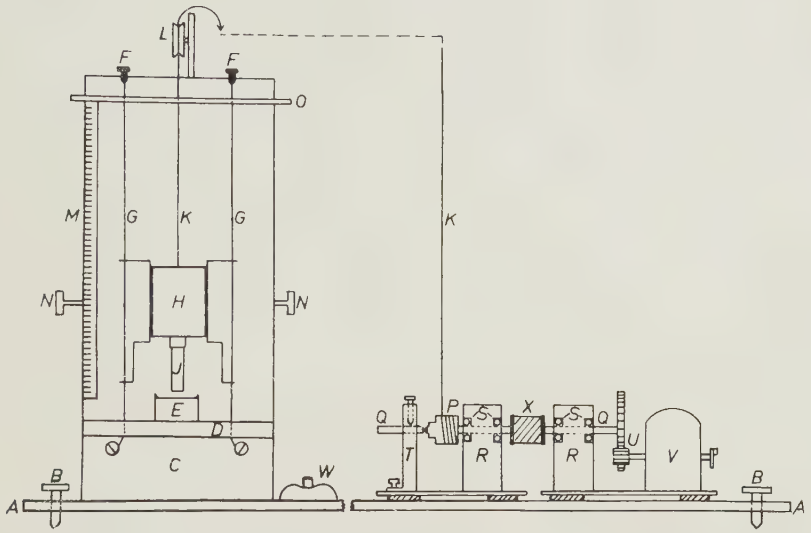


Abb. 2. Gerät zur Messung der Spinnbarkeit. Schematisch (nebeneinander gezeichnet)

geben, die auch nach oben hin geschlossen ist. Die über den Rollenarm L nach unten geführte Schnur K wickelt sich auf die Schnurtrommel P auf, welche auswechselbar auf der Welle Q befestigt ist. Die Welle Q läuft in Kugellagern und endet in einer Spitze, welche von dem ebenfalls mit Kugellager versehenen abnehmbaren Wellenbock T gehalten wird. Die Welle Q ist durch ein Zahnradgetriebe U mit dem Antriebsmotor V verbunden, welches die Drehzahl des Motors (Synchronmotor System Wittorf für Wechselstrom 220 V, 50 Hz, 0,056 A, 500 U/min) auf die geeignete Drehzahl von $83^1/_3$ U/min herabsetzt. Dieser Motor läuft beim Einschalten sofort mit konstanter Drehzahl an und bleibt beim Ausschalten momentan stehen. Er ist auf einfache Weise umsteuerbar und läuft mit der gleichen Genauigkeit wie elektrische Synchronuhren. Die Konstanz seiner Drehzahl ist lediglich abhängig von der Konstanz der Frequenz des Wechselstromes. Nach Angaben der Elektrizitätswerke schwankt diese um maximal $\pm$ 0,5 Hz. Damit beträgt die Fehlergrenze in der Drehzahl des Motors $\pm$ 1% und ist somit kleiner als die anderer Motoren. Das Ein- und Ausschalten des Motors geschieht durch Drücken oder Loslassen eines Knopfschalters W. Der gesamte Antrieb ist auf Gummi gelagert. Außerdem ist die Motorwelle Q mittels einer Gummikupplung X mit der Schnurtrommel P verbunden. Dadurch wird vermieden, daß die geringen noch vom Synchronmotor ausgehenden Vibrationen auf den Vorgang des Fadenziehens übergreifen.

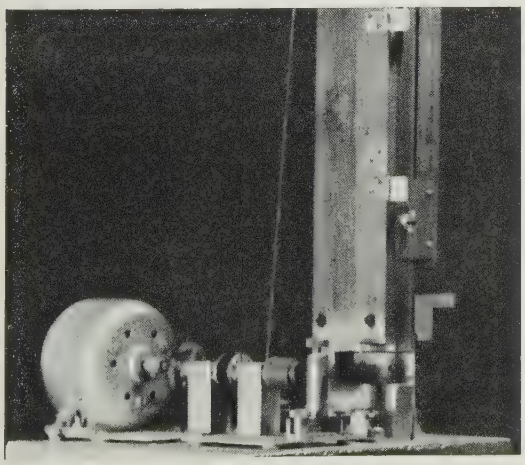


Abb. 3. Antriebsseite

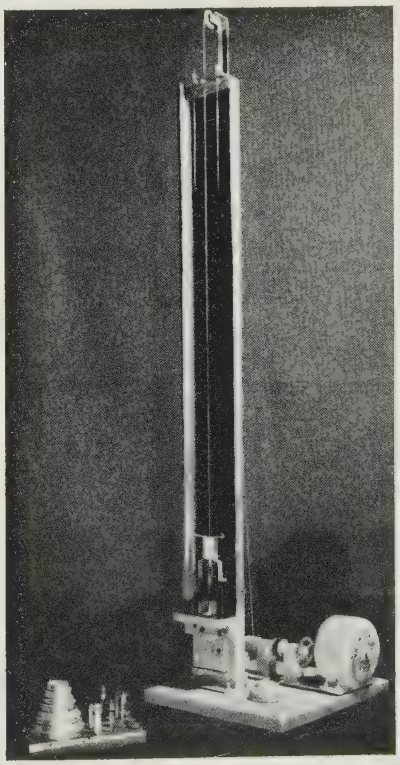


Abb. 4. Gerät zur Messung der Spinnbarkeit

Schutzhülle und Dach sind abgenommen. Vorn links sind auf einem Brettchen die auswechselbaren Schnurtrommeln und Ziehkörper aufgereiht.

Mittels Schnurtrommeln verschiedener Durchmesser von 1 bis 7 cm bei konstanter Drehzahl wird die Ziehgeschwindigkeit variiert. Als Ziehkörper dienen runde Glasstäbe verschiedener Dicke.

Erbring bevorzugte eine am unteren Ende kegelförmig erweiterte Glaskapillare mit einem Durchmesser von 7,5 mm bei einer Eintauchtiefe von 3,5 mm. Dadurch, daß er bei jeder Messung die zu untersuchende Flüssigkeit ein Stück in die Kapillare einsaugte, hatte er die Gewähr, daß die den Faden bildenden Volumenanteile der Flüssigkeit stets dem Inneren der Flüssigkeit entnommen waren und nicht etwa durch Adsorption oder Membranbildung an der Grenzfläche Flüssigkeit/Gas Fehler auftraten (9).

Diese Fehler lassen sich bei Verwendung von Glasstäben ebenfalls vermeiden, wenn man diese nur genügend weit in die Flüssigkeit eintaucht. Wir verwendeten also plangeschliffene, runde Glasstäbe mit Durchmessern von 2,9, 3,6, 5,0, 6,6 und 10,3 mm.

V. Messungen

a) Al-Stearat in Benzol

Um Anschluß an die vorliegenden Ergebnisse zu erhalten und die Reproduzierbarkeit der Messungen zu prüfen, wurden die Versuche an 2%igem Al-Stearat in Benzol begonnen (9).

Darstellung: 2 g reines Al-Stearat Merck wurden in 98 g Benzol suspendiert. Die Suspension hat die Eigenschaften eines Monochroms nach Christiansen (12). Sie wird über freier Flamme vorsichtig erhitzt. Bei ca. 80° quillt das Stearat und bildet ein klares, viskoses Sol, welches auch nach dem Abkühlen klar bleibt und Fließelastizität und Spinnbarkeit zeigt.

Beim Messen tauchten die Glasstäbe so weit in das Sol ein, daß die benetzte Mantelfläche jeweils genau 1 cm^2 betrug. Beim Auswechseln der Glasstäbe erscheinen als Variable also allein deren kreisförmige Grundfläche oder ihr Durchmesser.

Kurve Nr.	Durchm. des Glasstabes	Eintauchtiefe
1.	2,9 mm	11,0 mm
2.	3,6 mm	8,8 mm
3.	5,0 mm	6,4 mm
4.	6,6 mm	4,8 mm
5.	10,3 mm	3,1 mm
E.	Kurve nach Erbring (9)	

Abb. 5 zeigt die graphische Darstellung der Meßergebnisse. Sie erwiesen sich als gut reproduzierbar. Die Fehler lagen zwischen 1 und 2% und erreichten nur in Einzelfällen 3%. Die Fadenlänge steigt mit der

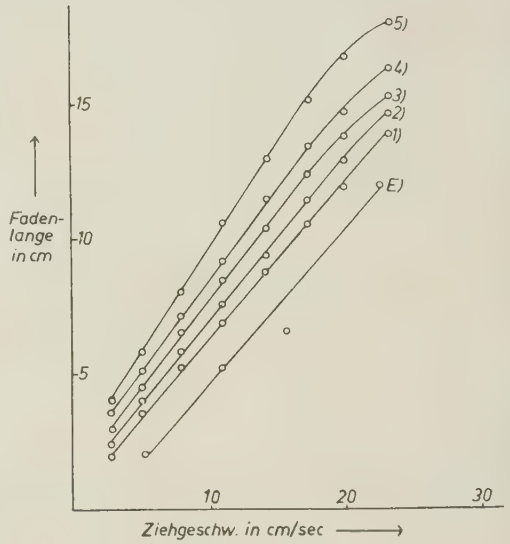


Abb. 5. Spinnbarkeit von 2% Al-Stearat in Benzol

Ziehgeschwindigkeit annähernd linear, nur mit dickeren Glasstäben deutet sich bei höheren Ziehgeschwindigkeiten eine leichte Krümmung der Kurven an.

b) Hg-Sulfosalicylsäure in Wasser

Als zweites Sol wurde Hg-sulfosalicylsäure in Wasser gewählt.

Darstellung (13):

In der erforderlichen Menge destillierten Wassers löst man die berechnete Menge Sulfosalicylsäure p. a. Merck und fügt in der Siedehitze unter Rühren allmählich in kleinen Portionen fein zerriebenes, mit etwas Wasser aufgeschlämmtes Quecksilberoxyd D. A. B. 6 Kahlbaum hinzu, so daß nur ein geringer Rest ungelöst bleibt. Den durch Verdampfen entstehenden Wasserverlust gleicht man von Zeit zu Zeit durch Nachgießen von Wasser aus. Nachdem alles HgO zugegeben ist, wird vom ungelösten Überschuß, dem Quecksilbersalz der Hg-Sulfosalicylsäure, siedendheiß abfiltriert und ein wasserklares, farbloses Sol erhalten. Seine Konzentration bestimmt man durch Eindampfen eines aliquoten Teiles bei 80° und Trocknen bis zur Gewichtskonstanz.

Ein auf diese Weise dargestelltes Sol war 5,1%ig. Es war hochviskos, zeigte Fließelastizität, Thixotropie und Spinnbarkeit.

Abb. 6 gibt die graphische Darstellung der Meßergebnisse.

Kurve Nr.	Durchm. des Glasstabes	Eintauchtiefe
1.	2,9 mm	11,0 mm
2.	3,6 mm	8,8 mm
3.	5,0 mm	6,4 mm
4.	6,6 mm	4,8 mm
5.	10,3 mm	3,1 mm
E.	Kurve nach Erbring (9) (6% Hg-Sulfosalicylsäure in H_2O)	

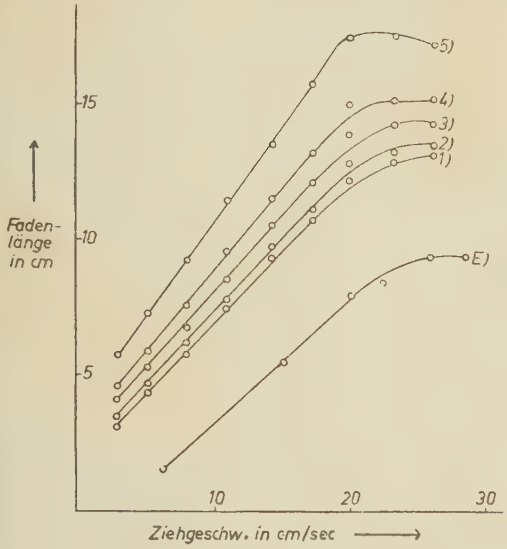


Abb. 6. Spinnbarkeit von 5,1% Hg-Sulfosalicylsäure in Wasser

Die Fehler der Mittelwerte lagen mit 2 bis 3,5% etwas höher als beim Al-Stearat. Man sieht, daß mit zunehmender Ziehgeschwindigkeit die Fadenlänge linear bis zu einer Ziehgeschwindigkeit von 20 cm/sec ansteigt. Bei höheren Geschwindigkeiten krümmen sich die Kurven. Kurve 5 für den Glasstab mit dem größten Durchmesser durchläuft sogar ein Maximum bei der Ziehgeschwindigkeit von 22 cm/sec.

Wenn man nach jeder Messung den Glasstab säuberte und kurz vor dem Eintauchen des Glasstabes die Flüssigkeit durchrührt, erhielt man längere Fäden und besser reproduzierbare Werte, als wenn man die Fäden aus dem in Ruhe befindlichen thixotropen System zieht.

c) Diskussion

Ein Vergleich der von uns gefundenen Werte mit den von Erbring mitgeteilten (Kurven E in Abb. 5 und 6) zeigt übereinstimmenden Charakter der Kurven. Die Abmessungen des von Erbring benutzten Ziehkörpers entsprechen etwa denen des von uns für die Messungen der Kurven 4 verwendeten Glasstabes.

Die von uns gefundene Kurve ist jedoch parallel zu höheren Werten verschoben. Die Ursache hierfür liegt wahrscheinlich in der Art des Antriebes. Vorversuche hatten ergeben, daß mechanische Einflüsse von größtem Einfluß auf die Fadenlängen sind. Wir konnten offensichtlich die vom Antriebsmechanismus ausgehenden Störungen durch unsere Anordnung besser ausschalten.

Unterschiede in der Meßtemperatur haben dagegen nur einen kleinen Einfluß auf die Fadenlänge. Jochims (8) fand bei Untersuchungen über die Spinnbarkeit von Eierklar mit steigender Temperatur eine Abnahme der Fadenlänge.

Das beschriebene Gerät liefert also gut reproduzierbare Ergebnisse. Insbesondere die Art des Antriebes durch den Synchronmotor ergibt die Vorteile der Einfachheit, guter Konstanz der Ziehgeschwindigkeit, der Fernhaltung von mechanischen Störungen und einer größeren Genauigkeit.

VI. Faktoren, welche auf die maximale Fadenlänge Einfluß haben

Das Fadenziehen geht ja in folgender Weise vor sich: Der Glasstab wird mit konstanter Geschwindigkeit aus der Flüssigkeit herausgezogen und nimmt dabei eine bestimmte Menge Flüssigkeit mit sich, aus welcher sich der Faden bildet. Unter der Wirkung der Schwerkraft fließt die am Glasstab hängende Flüssigkeit durch den Faden nach unten, bis dieser reißt. Ein gewisser Teil Flüssigkeit wird nach dem Abreißen am Ziehkörper adhärierend nach oben mitgeführt. Welche Faktoren haben nun Einfluß auf die maximale Fadenlänge? Es können sein: a) die Ziehgeschwindigkeit, b) die an der Fadenbildung beteiligte Substanzmenge und damit die Dimension und Eintauchtiefe des Ziehkörpers, die Adhäsion der Flüssigkeit am Glasstab, sowie ihre Oberflächenspannung, c) Viskosität und d) Elastizität.

a) Die Ziehgeschwindigkeit

Die Ziehgeschwindigkeit wird die Fadenlänge in der Weise beeinflussen, daß mit steigender Ziehgeschwindigkeit auch die Fadenlänge steigt. Sobald aber die Ziehgeschwindigkeit die Geschwindigkeit des Nachfließens übersteigt, wird die Fadenlänge wieder abnehmen. Der Faden wird schneller gezogen, als Flüssigkeit nachgeliefert wird. Dieses Maximum der Fadenlänge wird bei umso höheren Ziehgeschwindigkeiten liegen, je geringer die Viskosität ist. In der Tat zeigen unsere Untersuchungen, daß bei der hochviskosen 5,1%igen Hg-Sulfosalicylsäure das Maximum der Fadenlänge bei Ziehgeschwindigkeiten von 20 bis 25 cm/sec erreicht wird, während sich bei dem weniger viskosen Sol von 2% Al-Stearat in Benzol bei diesen Ziehgeschwindigkeiten erst eine leichte Krümmung der Kurven bemerkbar macht.

b) Die an der Fadenbildung beteiligte Substanzmenge

Offenbar hat die Menge der an der Ausformung des Fadens beteiligten Substanz entscheidenden Einfluß auf die Länge des gebildeten Fadens. Folglich muß auch die Größe und Eintauchtiefe des Ziehkörpers auf die Fadenlänge einwirken. In Abb. 7 ist die Abhängigkeit der Fadenlänge vom Durchmesser der Glasstäbe graphisch dargestellt.

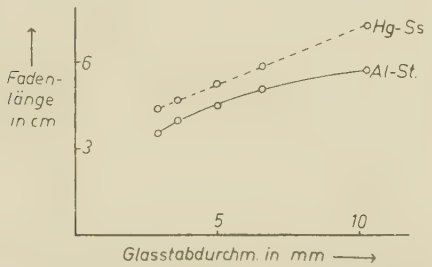


Abb. 7. Fadenlänge aufgetragen gegen die Durchmesser der Glasstäbe bei konstanter benetzter Mantelfläche von 1 cm² und konstanter Ziehgeschwindigkeit von 5 cm/sec

Wie erwähnt, wurden die Eintauchtiefen so gewählt, daß die benetzten Seiten oder Mantelflächen in jedem Falle 1 cm² betrugen, so daß also nur die Grundfläche der Glasstäbe und damit ihr Durchmesser als Variable auftrat. Man sieht, daß mit der Vergrößerung der Durchmesser die Fadenlänge steigt. Während aber die Kurve der Hg-Sulfosalicylsäure eine Gerade darstellt, ist die Funktion beim Al-Stearat komplizierter.

Es wurden nun für beide untersuchten Substanzen die Mengen der an jedem Glasstab nach dem Reißen der Flüssigkeitsfäden hängenbleibenden Substanz aus der Gewichtsdifferenz der Küvette mit der zu messenden Flüssigkeit vor und nach dem Spinnversuch bestimmt. Diese Messungen wurden fünfmal wiederholt. Die Fehlergrenze lag beim Al-Stearat bei maximal 4,5%, bei der Hg-Sulfosalicylsäure bei maximal 8%. In Abb. 8 sind die an den

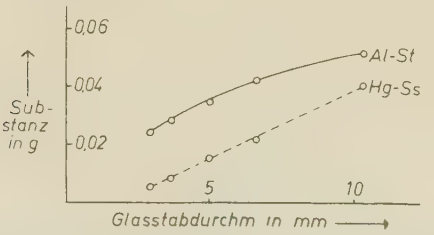


Abb. 8. Am Glasstab adhärierende Substanzmenge aufgetragen gegen den Durchmesser der Glasstäbe bei konstanter benetzter Mantelfläche von 1 cm² und konstanter Ziehgeschwindigkeit 5 cm/sec

Glasstäben adhärierenden Substanzmengen gegen den Durchmesser der Glasstäbe aufgetragen.

Man sieht, daß sowohl die Menge der nach dem Reißen des Fadens am Ziehkörper haftenden Substanz sich je nach der Art der untersuchten Flüssigkeit unterscheidet, als auch die Funktion der Abhängigkeit der Substanzmenge vom Durchmesser der Glasstäbe unterschiedlich ist. Die Unterschiede sind wiederum wie bei den Kurven der Abb. 7 auf Einflüsse von Viskosität, Oberflächenspannung und Adhäsion zurückzuführen.

Nun wurde die Abhängigkeit der Fadenlängen von der am Glasstab adhärierenden Substanzmenge untersucht. Die Zunahme dieser Substanzmenge bei Konstanz der Ziehgeschwindigkeit und Zunahme des Glasstabdurchmessers ist ein Maß für die Zunahme der an der Fadenbildung beteiligten Gesamtmenge der Substanz. Abb. 9 zeigt diese Funktion für die beiden untersuchten Substanzen.

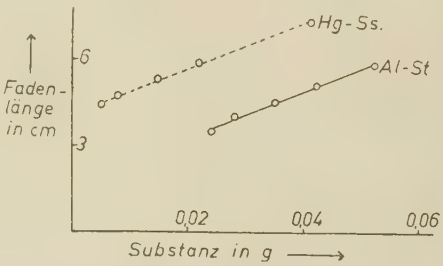


Abb. 9. Fadenlänge aufgetragen gegen die am Glasstab adhärierende Substanzmenge bei konstanter Ziehgeschwindigkeit von 5 cm/sec

Man sieht, daß die Kurven für beide Systeme Geraden sind. Daraus kann man schließen, daß auch die Abhängigkeit der Fadenlänge von der Gesamtmenge der an der Fadenbildung beteiligten Substanz eine lineare Funktion ergeben muß, unabhängig von der Art der verwendeten Substanz.

In die beiden Konstanten A und B dieser Funktion

$$F = A \cdot M + B$$

in welcher

F = Fadenlänge in cm
M = Substanzmenge in g
A und B = Konstanten

sind, dürften also Viskosität, Oberflächenspannung sowie die Adhäsionskräfte der untersuchten Flüssigkeit und die Ziehgeschwindigkeit eingehen.

Die von uns gefundenen Kurven noch weiter mathematisch zu analysieren, erscheint verfrüht, da die Zunahme der am Glasstab nach dem Reißen des Fadens hängenbleibenden Substanzmenge mit der Vergrößerung des Glasstabdurchmessers bei gleicher Ziehgeschwindigkeit und gleicher Substanz wohl ein Maß für die Zunahme der an der Fadenbildung beteiligten Gesamtmenge der Substanz ist, aber die absolute Größe der am Glasstab hängengebliebenen Substanzmenge kein Maß für die absolute Größe der an der Fadenbildung beteiligten Substanzmenge darstellt.

c) Viskosität

Wie erwähnt, hat die Viskosität einen Einfluß auf das Nachfließen bei dem Ausformen des Fadens. Ist die Viskosität gering, so wird das Zurücklaufen der Flüssigkeit schneller geschehen als das Ausformen des Fadens. Der Faden wird kurz abreißen. Ist die Viskosität größer, so werden mehr Volumenanteile in den Ausformprozeß hineingezogen; die Fadenlänge wird sich erhöhen. Wird die Viskosität so groß, daß das Nachfließen nicht mehr ausreicht, so wird sich wiederum weniger Flüssigkeit an der Fadenbildung beteiligen. Die Fäden werden wieder kürzer. Man wird also ein Maximum der Fadenlänge bei mittlerer Viskosität erhalten. Untersuchungen von Rödiger an Teeren und Bitumina bestätigen diese Überlegung (14). Auch Erbring findet bei mittlerer Ziehgeschwindigkeit als auch bei mittlerer Viskosität bei manchen Systemen Maxima der Fadenlängen (9).

d) Die Fließelastizität

Viele spinnbare Sole haben elastische Eigenschaften, welche schon daran erkennbar sind, daß die Fadenenden nach dem Reißen mit großer Geschwindigkeit zurückschnellen. Diese elastischen Eigenschaften zeigen sich auch, wenn man die Sole in einem zylindrischen Gefäß durch kurzes Umschwenken in kreisende Bewegung setzt und das Abklingen dieser Bewegung beobachtet. Elastische Sole kommen dann nicht asymptotisch zur Ruhe, sondern es setzt eine kurze Rückbewegung ein, welche zuweilen noch mehrmals ihre Richtung ändern kann (Schwingung). Man kann diese Wirkung der Fließelastizität so auffassen, daß sie mit steigender Belastung wie eine Viskositätserhöhung wirkt. Sie wird im gezogenen Faden die Viskosität erhöhen, d. h. im gleichen Sinne wirken wie nach Nitschmann und Schrade die Spinnbarkeit selbst (10). Mit steigender Fließelastizität wird die Fadenlänge also zunächst zunehmen. Betrachtet man nun die zunehmende Verfestigung beim allmählichen Übergang des spinnbaren elastischen Sols in das Gel, so wird der Wert der Spinnbarkeit auch hier ein Maximum durchlaufen. Aus einem Gel, auch aus einem elastischen Gel, läßt sich unter den angegebenen Meßbedingungen kein Faden mehr ziehen, weil die Kohäsionskräfte im Gel so stark werden, daß keine Substanz mehr durch Adhäsion am Glasstab hängen bleibt. Die Elastizität nimmt mit zunehmender Verfestigung des Sols auch nur bis zu einem gewissen Maximum im Gel zu. Man wird maximale Spinnbarkeit also bei mittleren Werten der Elastizität und Viskosität erwarten.

Zusammenfassend möchten wir feststellen, daß die verschiedensten Faktoren die Fadenlänge beeinflussen können. Sie sind bisher wohl nur zum Teil bekannt. Beim Einhalten vergleichbarer Bedingungen und Variieren nur eines Faktors wird man mit der angegebenen Methode reproduzierbare Werte der Spinnbarkeit messen und die Einzeleffekte auftrennen können.

VII. Die Ursachen der Spinnbarkeit

Der Vorgang des Fadenziehens beim Herausziehen eines Glasstabes aus einer Flüssigkeit sei zunächst nochmals in seinem zeitlichen Ablauf näher betrachtet: Es wird ein Flüssigkeitszylinder, am Glasstab adhärierend, aus der Flüssigkeitsoberfläche herausgehoben, welcher sich bei normalen Flüssigkeiten auf Grund der Oberflächenkräfte einschnürt. Ein solcher Zylinder wird nach der Theorie der Oberflächenkräfte (Theorie der Stabilität zylindrischer Blasen) instabil, sobald seine Längsachse π-mal größer als seine Querachse (15) wird (Abb. 10a). Bei spinnbaren Flüssigkeiten dagegen schnürt sich der Flüssigkeitszylin-

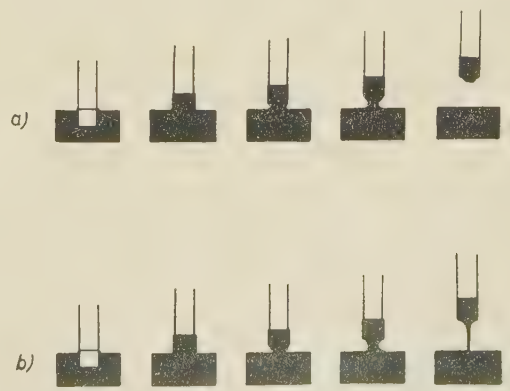


Abb. 10. Der Vorgang des Fadenziehens

der nur bis zu einem bestimmten Wert ein. Dann bildet sich ein dünner Faden von beträchtlicher Länge (Abb. 10b). Gelegentlich konnten wir aus bestimmten, unter Zusatz von Borsäure dargestellten Stärkesolen Fäden bis zu 3 m Länge ziehen. Offensichtlich wirken bei der Bildung von Flüssigkeitsfäden Kräfte den normalen Oberflächenkräften entgegen und ermöglichen die Bildung zeitlich stabilerer längerer Flüssigkeitszylinder, deren Längsachsen also um mehrere Zehnerpotenzen länger sind, als es die Theorie der Stabilität von zylindrischen Blasen eigentlich zuläßt.

Im folgenden soll untersucht werden, welche Eigenschaften eines Soles zu diesem Sonderverhalten, zur Spinnbarkeit führen.

a) Viskosität und Oberflächenspannung

Die Faktoren, welche bisher zur Deutung der Spinnbarkeit herangezogen wurden, waren zunächst die Viskosität und die Oberflächenspannung.

Ein bestimmter Wert der Viskosität allein kann aber nicht für die Spinnbarkeit verantwortlich sein; denn einerseits gibt es spinnbare Systeme mit den unterschiedlichsten Viskositätswerten, vom niederviskosen Seifensol bis zur hochviskosen, gelartigen Hg-sulfosalicylsäure, andererseits gibt es eine Anzahl von nieder- bis zu hochviskosen Flüssigkeiten, welche keine Spinnbarkeit besitzen.

Untersuchungen über den Einfluß der Oberflächenspannung führten zu dem Ergebnis, daß die absolute Größe der Oberflächenspannung auch wenig zu tun hat mit dem Auftreten der Spinnbarkeit (9).*)

Die bisher vorliegenden Ergebnisse und Überlegungen scheinen uns jedoch darauf hinzudeuten, daß weder bestimmte Werte der Viskosität noch solche der Oberflächenspannung für sich oder beide gemeinsam für die Spinnbarkeit allein verantwortlich sein können.

b) Elastizität

Als weitere Eigenschaft wäre die Elastizität zu erwägen (9). In der Tat zeigen viele spinnbare Flüssigkeiten die Eigenschaft der Fließelastizität. Es gibt aber Systeme wie einige pflanzliche Gummiarten, offensichtlich ohne elastische Eigenschaften, welche trotzdem spinnbar sind (17). So stellten wir an einer 2%igen kolloiden Lösung von Na-Oleat, welche 1-normal an KCl war, folgendes fest:

Nach der Darstellung zeigte das hochviskose Sol schon in der Wärme Spinnbarkeit und starke Elastizität. Beim Abkühlen nahm die Elastizität allmählich ab, während sich die Spinnbarkeit kaum änderte. Nach zweitägigem Stehenlassen des Oleates war die Elastizität völlig verschwunden, aber die Spinnbarkeit noch vorhanden. Später, nach einwöchigem Stehenlassen, wurde das Sol wieder elastisch.

Eine ähnliche Erscheinung fanden wir, als zur Darstellung des spinnbaren Sols von Al-Stearat in Benzol ein technisches Al-Stearat verwendet wurde. Unmittelbar nach der Quellung dieses Al-Stearats im Benzol in der Wärme bildete sich ein stark elastisches Sol, welches beinahe Gelcharakter hatte und nur wenig spinnbar war. Während des Abkühlens ging es in den Zustand eines spinnbaren, wenig elastischen Sols von mittlerer Viskosität über. Bei Verwendung von reinem Al-Stearat bildet sich nach der Quellung sofort dieses letztere Sol. Gute Spinnbarkeit braucht daher nach unserer Meinung nicht notwendig mit dem Auftreten hoher Werte der Elastizität verknüpft zu sein. Wie erwähnt, gibt es spinnbare Sole, die gar keine elastischen Eigenschaften aufweisen. Andererseits sind aber keine Sole bekannt, welche Fließelastizität besitzen und nicht gleichzeitig spinnbar sind. Beide Eigenschaften scheinen andererseits eng miteinander verwandt zu sein.

c) Mizellgestalt und Lyophilie

Für das Zustadnekommen der Spinnbarkeit wurde der Fadengestalt der Mizellen wiederholt wesentliche Bedeutung zugeschrieben (18). In der Tat weisen alle bekannten spinnbaren Sole langgestreckte Mizellen auf. Untersuchungen an Polystyrolen und Polyvinylalkoholen verschiedener Polymerisationsgrade ergaben, daß mit steigendem Polymerisationsgrad, also mit steigender Kettenlänge, der Wert der Spinnbarkeit ansteigt (9).

Weiter kann man feststellen, daß es sich bei allen bekannten spinnbaren Solen um lyophile Systeme handelt. Bei unseren Untersuchungen über die Spinnbarkeit von Seifensolen in Abhängigkeit von dem p_H-Wert des Dispersionsmittels fanden wir,

*) O. Faust weist auf die Notwendigkeit von einem gewissen Verhältnis zwischen Oberflächenspannung und Viskosität hin, das für die Spinnbarkeit von Bedeutung sein soll (16). Versuche zur quantitativen Bestimmung dieser Größen sind nicht angegeben.

daß das Maximum der Spinnbarkeit in diesem System zusammenfällt mit dem Maximum der Hydratation. Beim Altern spinnbarer Sole mit zunehmender Desolvatation wird die Spinnbarkeit schwächer und kann sogar ganz verschwinden. Wir beobachteten dies an Seifensolen und beim Al-Stearat in Benzol.

Man kann also weiterhin feststellen, daß die ersten Voraussetzungen für das Auftreten von Spinnbarkeit das Vorhandensein langgestreckter Mizellen und deren Lyophile sind. Ob laminare Kolloidteilchen ebenfalls spinnbare Sole ergeben können, ist noch ungewiß.!

d) Struktur der Flüssigkeit

Bei Solen mit anisometrischen lyophilen Teilchen können bekanntlich bei genügender Konzentration verschiedene Anomalien in ihrem Verhalten auftreten. Sie gehorchen nicht mehr den Gesetzen von Newton und Hagen-Poiseuille. Zwischen den Mizellen wirken Kräfte. Das Sol nimmt eine bestimmte Struktur an.

Diese Struktur wurde ebenfalls vielfach in Zusammenhang mit der Ursache der Spinnbarkeit gebracht. So kam Fano auf Grund seiner Untersuchungen zu der Anschauung, daß die spinnbaren Systeme ein bestimmtes strukturelles Gefüge besitzen müßten (5). Auch Jochims wies auf solche Flüssigkeitsstrukturen hin. Schlägt man ein gut spinnbares Eierklar mit einem Schaumbesen und läßt es dann in Ruhe stehen, so bildet sich aus dem Schaum ein flüssiges Eierklar zurück. Dieses ist aber nicht mehr spinnbar. Auch die Hitzekoagulation eines Eierklarfadens oder das Eingießen von Eierklar in einem dünnen Strahl in siedendes Wasser läßt eine strukturelle Anordnung, ein zusammenhängendes Fadenbündel, entstehen. Dieses bildet sich beim Eingießen des mechanisch vorbehandelten, also denaturierten Eierklars nicht mehr (8). Erbring konnte an der Doppelbrechung von gezogenen Flüssigkeitsfäden eine Orientierung der Teilchen zu einer bestimmten Struktur feststellen, wie sie beim Streckspinnen der Kunstfasern bekannt ist. Auch an Polystyrolfäden, welche während des Spinnprozesses Doppelbrechung zeigen, läßt sich durch anschließendes Trocknen der Fäden nachweisen, daß mit Erhöhung der Ziehgeschwindigkeit die Ausrichtung der Teilchen vollkommener wird, und daß durch Drehen des Ziehkörpers während des Spinnprozesses um 180° eine spiralig gewundene Fadenstruktur erhalten wird. Anschließendes Drehen solcher fertiger schraubenförmiger Polystyrolfäden macht die den Fäden aufgezwungene Struktur nicht rückgängig (9).

Durch mechanische Einwirkung wird die thixotrope Struktur eines Gels zerstört. Mit der Zerstörung der thixotropen Gelstruktur sinkt aber die Spinnbarkeit nicht ab, sondern sie steigt an. Wir fanden bei der Hg-Sulfosalicylsäure dann reproduzierbare Fadenlängen, wenn die Flüssigkeit vor dem Versuch durchgerührt wurde. Die dann erhaltenen Fäden sind länger. Auch an anderen Solen kann man diese Beobachtung machen. Wenn man Eierklar vor dem Spinnversuch schwach rührt, erhöht sich die Fadenlänge, wenn es dagegen stark gerührt oder geschlagen wird, verschwindet die Spinnbarkeit völlig. Man muß also unterscheiden zwischen der Struktur thixotroper Gele, deren Ausbildung der Spinnbarkeit entgegenwirkt, durch deren Zerstören man beim Spinnversuch längere Fäden erhält, und einer anderen Struktur, durch deren Zerstörung man die Fähigkeit zur Bildung reversibel flüssiger Fäden aufhebt.

e) Bindekräfte innerhalb der Mizelle (intramizellar)

Als erste Bedingung für das Auftreten von Spinnbarkeit wurde das Vorliegen langgestreckter lyophiler Mizellen genannt. Die Bindekräfte, welche aus den einzelnen Bausteinen eine fadenförmige Mizelle bilden, können dabei verschiedener Art sein:

A. Bei einem anorganischen Stoff wie spinnbare Kieselsäure (9) wird es sich um einen mesomeren Übergang von der Ionen- zur Atombindung handeln.

B. Bei organischen Stoffen
   1. können homöopolare Hauptvalenzketten vorliegen. Als Beispiele seien Polystyrol und Polyvinylalkohol genannt;
   2. kann es sich um mesomere Übergänge zwischen homöopolarer und heteropolarer Nebenvalenz handeln, wie bei der Hg-sulfosalicylsäure.

Der Zusammenhalt der Seifenmizelle ist nach Debye (19) durch Wechselwirkung zwischen van der Waalsscher Anziehung der Paraffinketten und Coulombscher Abstoßung der Hydroxylgruppen bedingt.

Diese Einteilung zeigt, daß für das Auftreten von Spinnbarkeit ein bestimmter Bindungszustand innerhalb der Mizelle (intramizellar) nicht verantwortlich sein kann.

f) Bindekräfte zwischen den Mizellen (intermizellar)

Unter geeigneten Bedingungen können Kräfte auftreten, welche bei ruhendem System die fadenförmigen Teilchen regellos räumlich zu einer Gelstruktur vernetzen. Es kann auch ein thixotropes Gel auftreten, welches durch mechanische Einwirkung wieder zum Sol wird. Hochelastizität wird allgemein hervorgerufen durch Querverbindungen zwischen den gekrümmten, verknäuelten Fäden der Haupt- oder Nebenvalenzketten. Beim vulkanisierten Kautschuk geschieht diese Verknüpfung durch Schwefelbrücken. Sie kann ebenso gut durch mannigfache anderweitige Bindekräfte erfolgen. Auch bei Solen mit Fließelastizität werden die fadenförmigen Mizellen durch Kräfte ganz verschiedener Art verknüpft sein. Aber diese Querverbindungen werden lockerer und weniger zahlreich sein und größere Abstände voneinander haben als im Gel. Durch mechanische Einwirkung kann dieses elastische Gerüst einer solchen Flüssigkeit nicht zerstört, sondern nur reversibel deformiert werden.

Wenn durch den mechanischen Einfluß des Fadenziehens im Sol eine strukturelle Ordnung durch die Parallellagerung der langgestreckten Teilchen eintritt, welche durch die Doppelbrechung nachgewiesen wurde, so treten zwischen den Mizellen Bindekräfte auf, welche dem gezogenen Flüssigkeitsfaden seine den normalen Oberflächenkräften entgegen bestehende Stabilität verleihen. Diese strukturelle Ordnung kann so fest sein, daß Rosenkranzstrukturen beobachtet werden (9).

Die zwischen den Mizellen auftretenden Kräfte (intermizellar) könnten folgender Art sein:

1. Heteropolare Nebenvalenzen (H-Brücken),
2. Homöopolare Nebenvalenzen (van der Waals),
3. Kombinationen von heteropolaren und homöopolaren Nebenvalenzen.

Bei den einzelnen spinnbaren Solen werden diese intermizellaren Bindekräfte jeweils andere sein. Bei den weiter unten untersuchten Seifensolen könnte es sich um H-Brücken handeln, ebenso bei der Hg-Sulfosalicylsäure.

Auch bei der Strömung von langgestreckten Teilchen tritt eine Parallelordnung der Mizellen auf, wenn auch nicht im gleich starken Maße wie beim Fadenziehen. Daß auch beim Strömen eine Aggregation der Mizellen eintreten kann, hat v. Smoluchowski schon 1918 ausgesagt (20). Für die gegenseitige Wechselwirkung der Mizellen beim Strömen von Solen mit starren stäbchenförmigen Mizellen hat Joly eine mathematische Formulierung gegeben (21). Er verwendet für seine Betrachtungen die Formulierung nach v. Smoluchowski (20) und führt die Bildung von Mizellaggregaten auf die zunehmende Häufigkeit von Stößen durch einen zunehmenden Grad von Parallellagerung der Teilchen bei mechanischer Beanspruchung zurück. Zwei verschiedene Kräfte sind dabei in Wechselwirkung: Eine Abstoßung bei großer Entfernung und eine Anziehung bei kleinem Abstand.

Wenn man diese Betrachtung auf die Wechselwirkungen zwischen den Mizellen bei der Orientierung durch das Fadenziehen übertragen wollte, müßten sie auf unstarre lyophile Fadenmizellen erweitert werden, wobei noch die verschiedene Art der intermizellaren Bindekräfte zu berücksichtigen wäre.

g) Beweglichkeit der Fadenmizelle

Im V_2O_5-Sol liegen langgestreckte lyophile Mizellen vor. Bei genügender Konzentration treten zwischen den Mizellen Bindungskräfte auf, welche sich in Strukturviskosität, Thixotropie und Gelbildung bemerkbar machen. Bei mechanischer Einwirkung orientieren sich die Teilchen zu einer Parallelstruktur, welche durch Strömungsdoppelbrechung nachgewiesen wird. Trotz dieser als Voraussetzung für das Auftreten von Spinnbarkeit genannten Bedingungen ist ein V_2O_5-Sol nicht spinnbar. Es ist auch bisher nicht gelungen, ein V_2O_5-Sol durch Ändern äußerer Faktoren in den spinnbaren Zustand zu überführen.

Eine Erklärung finden wir in der Starrheit der V_2O_5-Mizellen. Während in den bisher besprochenen spinnbaren Systemen bewegliche Fadenmizellen vorliegen, welche mehr oder weniger verknäuelt sein können, handelt es sich im V_2O_5-Sol zwar auch um verknäuelte, aber ziemlich starre Stäbe drahtähnlich. Ein Vergleich der elektronenmikroskopischen Aufnahmen von Hg-Sulfosalicylsäure und von V_2O_5-Sol in Abb. 11

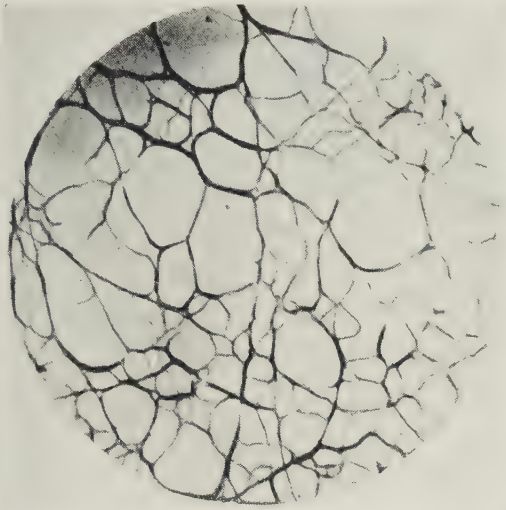


Abb. 11. Spinnbares Sol aus weichen, beweglichen Fäden. Thixotrope Hg-Sulfosalicylsäure 10000fach (E-mikr. Auf. von H. Gessner)

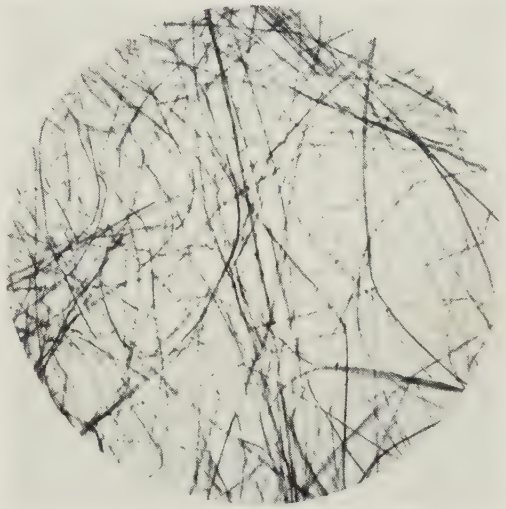


Abb. 12. Nicht spinnbares Sol aus nahezu starren Drähten. V_2O_5-Sol, thixotrop 10000-fach. (E-mikr. Aufn. von H. Gessner)

und 12 zeigt den erheblichen Unterschied zwischen den weichen, beweglichen Mizellen der spinnbaren Hg-Sulfosalicylsäure und den starren, drahtähnlichen Mizellen des nicht spinnbaren V_2O_5-Sols.

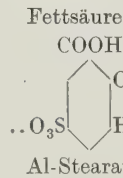
Als weitere Bedingung für das Auftreten von Spinnbarkeit kommt also offenbar die Beweglichkeit der Fadenmizellen hinzu.

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß die Ursachen der Spinnbarkeit im inneren Aufbau der kolloiden Systeme liegen. Spinnbarkeit wird nur bei Solen auftreten, welche zumindest folgende Voraussetzungen erfüllen:

1. Es müssen langgestreckte Mizellen vorliegen.
2. Die Mizellen müssen lyophil sein.
3. Die Mizellen müssen eine genügende Beweglichkeit durch freie Drehbarkeit besitzen.

Der Versuch einer schematischen Einteilung der spinnbaren Stoffe führt deshalb zu untenstehender Tabelle:

Dieses Schema erhebt keinen Anspruch auf Vollständigkeit und Endgültigkeit. Es stellt lediglich einen ersten Versuch dar, spinnbare Stoffe nach Gesichtspunkten zu ordnen, welche im inneren Aufbau der kollo-

Bindekräfte innerhalb der Mizelle intramizellar		Beispiel	Baugruppe	Verknüpfungsart in der Mizelle intramizellar	Verknüpfungsart zwischen den Mizellen intermizellar
Hauptvalenz	Atombindung	Kautschuk	Methylbutadien	$-CH_2-CH_2-$	$CH_3 \ldots CH_3$
		Proteine	Aminosäuren	$-NH-CO-$	$NH_3^+ \ldots COO$
		Polyuronsäure	Uronsäure	$-O-$	$\left.\begin{matrix}-COOH\\OH\end{matrix}\right\}-\left\{\begin{matrix}HO-\\HOOC-\end{matrix}\right.$
		Polystyrol	Styrol	$-CH_2-CH-$	$-C_6H_5 \ldots C_6H_5-$
	Übergang von Ionen- zur Atombindung	Silikate (9) Gläser (7)	SiO_4-Tetraeder	$Si-O-Si$	
Nebenvalenz	Hetero- und homöopolare, sowie mesomere Nebenvalenzbindungen	Seifen	Fettsäure	$-CH_3 \ldots H_3C-$	$-COO \ldots H \ldots OOC-$
		Hg-Sulfosalicylsäure		$-Hg \ldots O_3S-$	$\left.\begin{matrix}-COOH\\HO\end{matrix}\right\}-\left\{\begin{matrix}OH-\\HOOC-\end{matrix}\right.$
		Al-Stearat	Al-Stearat		

iden Systeme begründet liegen. Dabei fällt auf, daß die beiden großen Stoffgruppen, deren mizellare Baugruppen entweder durch Hauptvalenzen oder durch Nebenvalenzkräfte zusammengehalten werden, sich außerdem in ihrer Klebwirkung und Schmierwirkung unterscheiden. Während die unter Hauptvalenz fallenden Systeme nur Klebwirkung und keine Schmierwirkung zeigen, besitzen die unter Nebenvalenz fallenden Systeme nur Schmierwirkung aber keine Klebwirkung.

VIII. Spinnbarkeit von Seifensolen verschiedener p_H-Werte

Wir haben nun weiter die Spinnbarkeit von Seifensolen in Abhängigkeit vom p_H-Wert des Dispersionsmittels untersucht. Aufbauend auf vorherige Betrachtungen sollen diese Ergebnisse in Zusammenhang mit früheren Untersuchungen über die Gestaltsänderung der Seifenmizelle (2) gebracht werden.

Darstellung des Seifensols (2):

3 g einer guten Handelskernseife wurden auf dem Wasserbad in einem Liter vorher ausgekochten destillierten Wassers gelöst und unter dauerndem Rühren in einigen Stunden allmählich auf eine Temperatur von 20° C abgekühlt. Es resultierte ein seidenglänzendes, schlierendes Sol mit fädigen Teilchen. Der p_H-Wert dieses Seifensols wurde bei 9,5 gefunden.

Eine Anzahl Proben von je 50 ccm dieses Sols wurde mit steigenden Mengen von 0,1 n Na OH sowie zwei Proben von je 50 ccm mit 3 bzw. 6 Tropfen 0,1 n H Cl versetzt. Nach 24 stündigem Stehenlassen wurde der p_H-Wert dieser Proben potentiometrisch mit der Kette Antimon/ges. Kalomel gemessen (22). Die angesetzte Reihe umfaßte die p_H-Werte von 9,0 bis 11,3. Es wurde schließlich die Spinnbarkeit der einzelnen Proben mit einem Glasstab von 6,6 mm Durchmesser als Ziehkörper und einer Eintauchtiefe von 4,8 mm bei 10,8 cm/sec Ziehgeschwindigkeit gemessen. Das Ergebnis ist in Abb. 13 graphisch dargestellt. Die Fehler der Meßwerte lagen bei maximal 3,2%.

Seifensole von p_H 9,0 bis 9,4 zeigen keine Spinnbarkeit. Ab p_H 9,5 steigt die Kurve steil an, um beim p_H 10,0 ein Maximum der Spinnbarkeit zu durchlaufen und bis zum p_H 11 wieder auf 0 abzusinken.

In der Abb. 13 sind außerdem die Werte der relativen Viskosität der untersuchten Seifensole in Abhängigkeit vom p_H aufgetragen, welche im Ostwald-Viskosimeter bei 20,5° C gemessen wurden. Die von uns

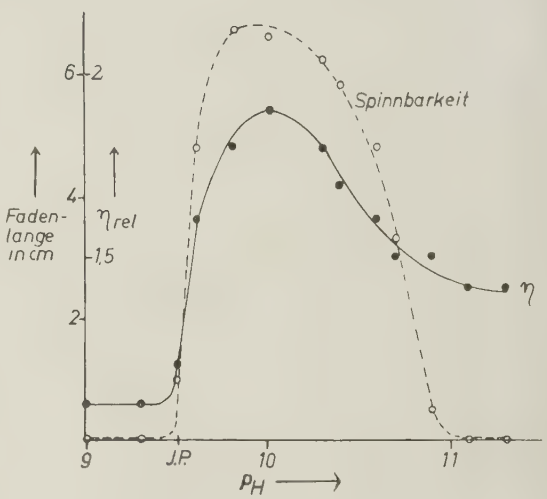


Abb. 13. Spinnbarkeit und Viskosität von 0,3% (0,01 n) Seife in Wasser in Abhängigkeit vom p_H

gefundene Kurve der Abhängigkeit der Viskosität ist identisch mit der von H. Thiele (2) angegebenen. Damit wird die Reproduzierbarkeit der Versuche bestätigt.

Eine Diskussion des Verlaufes der Spinnbarkeitskurve im Zusammenhang mit anderen kolloidchemischen Eigenschaften und deren Änderung bei Variation der p_H-Werte der Seifensole ergibt folgendes Bild:

Im Bereiche der negativen Strömungsdoppelbrechung, also im Bereich der Sole mit kleinerem p_H als 9,5, links vom Inversionspunkt (2) im sauren Gebiet, gibt es keine Spinnbarkeit. Die niedrigen Viskositätswerte, das Fehlen der Thixotropie und andere Faktoren (2) deuten darauf hin, daß die Seifenmizellen hier hydrophobe Plättchen sind. Im Inversionspunkt (I.P.) vollzieht sich eine durchgreifende Änderung der Mizellgestalt. Aus den Plättchen werden Fäden. Das Vorzeichen der Strömungsdoppelbrechung kehrt sich um, die Werte der Spinnbarkeit und der Viskosität steigen steil an, die Sole werden thixotrop. Dies gibt sich daran zu erkennen, daß bei wiederholter Messung die Werte der Viskosität abnehmen. Daher wurden für die in Abb.13 gezeichnete Kurve nur die Anfangswerte der Viskosität verwendet. Beim p_H 10,0 erreichen die Werte der Spinnbarkeit und der Viskosität ein Maximum, welches mit einem Minimum an Trübung der Sole zusammenfällt.(2) Das deutet darauf hin, daß in diesem p_H-Bereich die Hydratation der rechts vom Inversionspunkt vorherrschenden fadenförmigen Seifenmizellen ihr Maximum erreicht. Bei weiter steigender Alkalität der Sole sinkt die Spinnbarkeit wieder,

um beim p_H 11 den Wert 0 zu erreichen. Auch die Viskosität nimmt stetig ab. Orientierende Messungen des Schaumvermögens der Seifensole bei variiertem p_H-Wert ergaben, daß beim p_H 9,8 bis 10 auch das Maximum der Schaumfeuchte erreicht wird, ein weiterer Beweis für das Maximum der Hydratation an dieser Stelle. Die Untersuchungen über das Schaumvermögen werden fortgesetzt (Hierüber demnächst).

Im Bereich von p_H 10 war die Neigung zur Bildung von Rosenkranzstrukturen am größten. Das bedeutet, daß hier die die Spinnbarkeit bedingenden intermizellaren Bindekräfte zwischen den Fadenmizellen am stärksten wirken. Bei den orientierenden Messungen des Schaumvermögens der Seifensole verschiedener p_H-Werte ergab sich ein ähnliches Verhalten: Die Seifensole vom p_H 9,8 bis 10,0 zeigten neben der größten Feuchte die Erscheinung, daß nach der Ausbildung des Schaumes ein verstärkter Rücklauf der Flüssigkeit einsetzte. Das ist dadurch zu erklären, daß sich in dem Seifenfilm der Blasenoberfläche durch Grenzflächenorientierung eine bestimmte Struktur ausbildet. Diese Struktur kann bei den Seifensolen vom p_H 10 so fest werden, daß — wie bei den Rosenkranzstrukturen — das Dispersionsmittel herausgepreßt wird und abfließt.

Man kann also feststellen, daß in der Reihe der Seifensole verschiedener p_H-Werte neben dem Inversionspunkt der Umwandlung von Plättchen in Fäden, welcher wahrscheinlich identisch ist mit dem Neutralpunkt (2), als weiterer Punkt der p_H-Wert 10 hervorragt, im welchem die Maxima von Hydratation, Durchsichtigkeit, Viskosität und Spinnbarkeit zusammenfallen. Die Ursachen hierfür müssen im Ladungszustand der Fadenmizelle liegen.

Die Abhängigkeit der Mizellgestalt von ihrer Ladung ist auch bei anderen Systemen bekannt. Katschalsky berichtet, daß Kopolymere aus Methylacrylsäure und Vinylpyridin im I.E.P. ein Minimum der Viskosität besitzen (23). Nicht dissoziiert haben die Mizellen Kugelgestalt. Wenn sie ionisiert sind, bilden sie Fäden. Anwesenheit von Fremdsalzen und p_H beeinflussen die Mizellgestalt.

IX. Der Vorgang des Fadenziehens unter der Zeitlupe

Schließlich schien es uns interessant, den Spinnvorgang, der für das Auge zu schnell vor sich geht, durch Filmaufnahmen zu analysieren.

Die Aufnahmen wurden mit einer 16-mm-Schmalfilmkamera gemacht, Abstand vom Objekt 60 cm, Belichtung durch zwei 500-Watt-Nitraphotlampen in 50 cm Abstand. Die Bildfolge betrug 64 Bilder pro Sekunde. Aus den Filmen sind die besten Bildserien ausgewählt. Sie zeigen den Vorgang der Fadenbildung aus einem thixotropen Sol von Hg-Sulfosalicylsäure und einem 0,01-n-Seifensol, dann das Reißen dieser Fäden nach vorheriger Bildung einer Rosenkranzstruktur.

Die Bildreihe der Abb. 14 zeigt das Ausformen des Fadens der Hg-Sulfosalicylsäure. In diesem Falle wurde die Flüssigkeit vor dem Ziehversuch einige Zeit in Ruhe belassen, damit sich die thixotrope Gelstruktur bilden konnte. Man sieht, daß der Faden zuerst dick, unregelmäßig und gelartig erscheint. Mit zunehmender me-

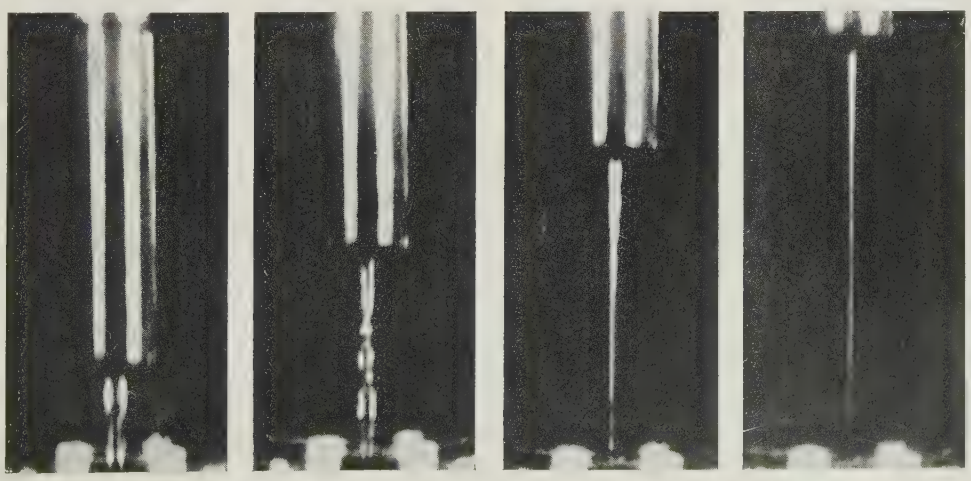


Abb. 14. Ausformen des Fadens aus 5,1% Hg-Sulfosalicylsäure in Wasser; Ziehgeschwindigkeit = 5 cm/sec Glasstabdurchmesser 10,3 mm; Eintauchtiefe = 10mm, Abstand der Bilder $^1/_4$ sec; natürliche Größe

chanischer Beanspruchung tritt mit Zerstörung des thixotropen Gelgerüstes eine zunehmende Verflüssigung ein unter Bildung des gleichmäßig flüssigen Fadens.

Nach Abb. 15 wird zuweilen nicht die gesamte vom Ziehkörper mitgenommene Substanzmenge in den Prozeß des Fadenziehens mit einbezogen. Am gebildeten Faden bleibt dann ein Teil davon als Gelklümpchen hängen.

Wird dagegen der Spinnversuch unmittelbar nach dem Durchrühren der Flüssigkeit und Zerstören der thixotropen Gelstruktur gemacht, sind diese Erscheinungen nicht zu finden, sondern man erhält stets glatte, gut meßbare Fäden und reproduzierbare Fadenlängen.

Den Vorgang beim Reißen eines Fadens von Seifensol zeigt die Bildreihe der Abb. 16. Man erkennt, daß kurz vor dem Reißen eine Reihe von Tröpfchen von dem Dispersionsmittel Wasser aus dem Faden herausgepreßt wird (Rosenkranz-Struktur).

Abb. 15. 5,1% Hg-Ss. in Wasser; Ziehgeschw. 2,8 cm/sec. Glasstabdurchm. = 10,3 mm; Aufn. mit Leica, Bel. $^1/_{100}$ sec. Natürl. Größe

Eine mikroskopische Ausmessung der Fäden zur Zeit 1/64 sec. vor dem Reißen ergab Durchmesser von 280 μ bis 380 μ. Nitschmann und Schrade fanden bei ihrer Anordnung für den dünnsten, noch stabilen Faden einen Durchmesser von 500 μ.

Die elektronenmikroskopischen Aufnahmen, welche Herr cand. chem. Jutzi ausführte, verdanken wir Herrn Prof. Dr. H. Gessner von der ETH Zürich, MPA.

Der Forschungsgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft und dem Fonds zur Förderung der Chemie danken wir für ihre Unterstützung, welche die Durchführung der Arbeit ermöglichte.

Zusammenfassung

1. Ein Gerät zur Messung der Spinnbarkeit wird beschrieben, welches die maximale Länge der unter bekannten Bedingungen erhaltenen Flüssigkeitsfäden zu messen erlaubt. Die reproduzierbaren Werte haben einen Fehler von maximal 3,5%.

2. Maximale Fadenlängen werden bei mittlerer Ziehgeschwindigkeit und aus Solen mit mittleren Werten der Viskosität und Elastizität erhalten.

3. Die Fadenlänge steigt linear mit der Menge der adhärierenden Substanz. Die Abhängigkeit dieser Substanzmenge vom Durchmesser und der Eintauchtiefe der Ziehkörper ergibt je nach der Art der Substanz eine etwas andere Funktion, welche anscheinend von Viskosität, Oberflächenspannung und Adhäsion des Sols bestimmt wird.

4. Soll ein Sol spinnbar sein, müssen folgende Voraussetzungen erfüllt sein:

a) Kolloide Lösungen mit langgestreckten lyophilen Teilchen.

b) Die Fadenmizellen müssen durch freie Drehbarkeit eine genügende Beweglichkeit besitzen.

c) Eine thixotrope Gelstruktur wirkt der Spinnbarkeit entgegen. Wird sie durch Rühren zerstört, so steigt die Spinnbarkeit an.

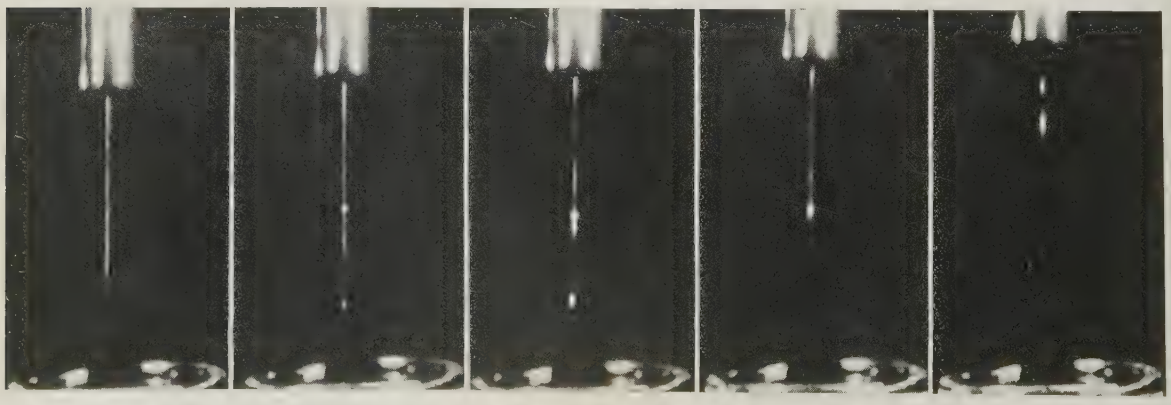


Abb. 16. Reißen eines Fadens aus Seifensol vom p_H 10. Ziehgeschwindigkeit = 5 cm/sec. Glasstabdurchmesser = 6,6 mm; Eintauchtiefe 10 mm; Abstand der Bilder $^1/_{64}$ sec. Natürliche Größe.

d) Elastizität wirkt ebenfalls nur bis zu einem gewissen Grade günstig, sie tritt wie Thixotropie häufig neben der Spinnbarkeit auf.

5. Die intramizellaren Bindekräfte (innerhalb der Mizellen selbst) können bei spinnbaren Flüssigkeiten verschiedener Art sein, nämlich:

A. Hauptvalenzen:

a) Homöopolare Hauptvalenzen, Atombindung. Makromoleküle, Hauptvalenzketten. Beispiel: Kautschuk in Benzol.
b) Übergänge zwischen heteropolarer zu homöopolarer Hauptvalenz. Beispiel: Kieselsäuresol.

B. Nebenvalenzen:

heteropolare, homöopolare oder mesomere Bindekräfte. Beispiel: Seifensol.

6. Zwischen den Fadenmizellen treten Kräfte auf, welche sich als anomale Viskosität, Thixotropie und Elastizität zu erkennen geben. Bei diesen intermizellaren Bindekräften zwischen den Mizellen sind zu unterscheiden:

a) Heteropolare Nebenvalenzen, wie H-Brücken;
b) homöopolare Nebenvalenzen, van der Waals-Kräfte;
c) Zusammenwirken von heteropolarer und homöopolarer Nebenvalenz.

7. Es wird versucht, die spinnbaren Stoffe nach der Art der Bindekräfte in einer Tabelle zu ordnen.

8. Messungen der Spinnbarkeit von Seifensolen zeigen, daß außer beim p_H 9,5, dem Inversionspunkt der Umwandlung von plättchenförmigen in fadenförmige Seifenmizellen, ein weiterer ausgezeichneter Punkt beim p_H 10 liegt. Hier haben Hydratation, Durchsichtigkeit, Viskosität, Schaumfeuchte und Spinnbarkeit ein Maximum. Die Ursache liegt im Dissoziationsgrad der COOH-Gruppe und damit im Ladungszustand oder ζ-Potential der Mizellen.

9. Der Vorgang des Fadenziehens wird im Zeitlupenfilm festgehalten. Damit wird das Ausformen und Reißen des Flüssigkeitsfadens mit der durch Parallelorientierung der Stäbchenmizellen bewirkten Desolvatation unter Ausscheidung von Dispersionsmittel in Tröpfchen — Rosenkranzstruktur — im Bilde sichtbar.

10. Die Flüssigkeitsfäden haben im Zeitpunkt $^1/_{64}$ sec vor dem Reißen einen Durchmesser von 280 μ bis 380 μ.

Literatur

1) Gunter, G. S., Australian J. Expt. Biol. Med. Sci. **27**, 256 (1949).
2) Thiele, H., Kolloid-Z. **112**, 73 (1949); **113**, 155 (1949) **125**, 31 (1952).
3) Gibian, H., Angew. Chemie **63**, 105 (1951).
4) Burnett, F. M., Australian J. Expt. Biol. Med. Sci. **26**, 71 (1948), Ref. Chem. Abstr. **44**, 2051 (1950).
5) Fano, Arch. fisiol. **5**, 365 (1908), cit. bei 8.
6) Aggazotti, Arch. fisiol. **20**, 3 (1922), cit. bei 8.
7) Tammann und Tampke, Z. anorg. Chem. **162**, 1 (1927).
8) Jochims, J., Kolloid-Z. **43**, 361 (1927); **61**, 250 (1932); Z. Kinderheilkunde **45**, 542 (1928); **47**, 269 (1929); Protoplasma **9**, 304 (1930).
9) Erbring, H., Kolloid Beih. **44**, 171 (1936); Kolloid-Z. **72**, 129 (1935); **77**, 213 (1936); **77**, 32 (1936); **80**, 20 (1937); **82**, 132 (1938); **98**, 164 (1942).
10) Nitschmann, Hs. und J. Schrade, Helv. **31**, 297 (1948).
11) Trouton, F. T., Proc. Roy. Soc. London **77**, 426 (1906), cit. bei 10.
12) Christiansen, C., Ann. der Phys. **23**, 298 (1884) **24**, 439 (1885).
13) Thiele, H., Praktikum der Kolloidchemie (Frankfurt a. M. 1950) Seite 110.
14) Rödiger, W., Kolloid-Z. **65**, 17 (1933).
15) Ostwald, Wo., Kolloid-Z. **61**, 249 (1932).
16) Faust, O., Kolloid-Z. **61**, 257 (1932).
17) Tocco, L., Arch. int. Pharmacodyn. Thérap. **27**, 363 (1923), cit. bei 9.
18) Erbring, H., Kolloid Beih. **44**, 179 (1936), dort weitere Literatur.
19) Debye, P., Journ. Coll. Sc. **3**, 407 (1948).
20) v. Smoluchowski, M., Z. phys. Chem. **92**, 129 (1918), cit. bei 21.
21) Joly, M., Kolloid-Z. **126**, 77 (1952).
22) Kordatzky, W., Taschenbuch der praktischen p_H-Messung, (München 1934) Seite 115.
23) Katschalsky, Journ. Polymer Sc. **7**, 393 (1951).

Aus der Kolloidabteilung des Institutes für physikalische Chemie der Technischen Hochschule Hannover

Dielektrische Messungen an den Lösungen einiger Sulfamidderivate

Von Walter Scheele und Werner Meine

Mit 7 Abbildungen

(Eingegangen am 18. Oktober 1952)

I

Die sich aus Sulfamiden und Formaldehyd bildenden Harze werden gerne als hochmolekulare Verbindungen, nämlich als lineare Polymerisate der jeweils entstehenden Schiffschen Basen vom Typus $R—C_6H_4—SO_2—N=CH_2$ (R = Wasserstoff oder Alkylrest) formuliert (1). Unsere Untersuchungen über die Konstitution dieser Harze (2) machen es dagegen wahrscheinlich, daß sie aus Mischungen der Sulfamide mit ihren trimeren N-Methylenverbindungen (Hexahydrotriazine) bestehen, die leicht unterkühlte Schmelzen ergeben, eine Eigenschaft, die auch anderen Sulfamidabkömmlingen eigentümlich ist und — wie wir weiter feststellen konnten — augenscheinlich in besonderem Maße bei Verbindungen angetroffen wird, die die Gruppierung $—SO_2NH—$ enthalten.

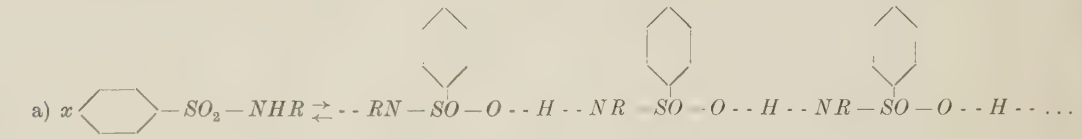
Seitdem wir dieses wissen, interessieren wir uns auch für andere Eigenschaften der Sulfamide, u. a. für ihre Assoziation; und um einen Einblick in diese Verhältnisse zu gewinnen, nahmen wir kryoskopische, ebullioskopische und dielektrische Messun-

gen an den Lösungen einer Reihe von Sulfamidderivaten vor. Diese Abhandlung berichtet über die beim Studium des gelösten Zustandes von Sulfamidabkömmlingen mittels dielektrischer Messung erhaltenen Ergebnisse.

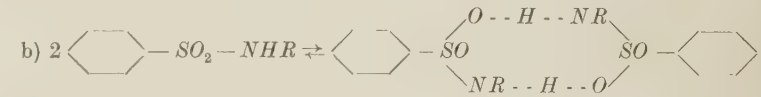
Daß Sulfamide mit freiem Wasserstoff am Stickstoff in Lösung Übermoleküle bilden, ist schon von v. Auwers im Anschluß an seine Untersuchungen über die Assoziation von Säureamiden, Aniliden u. ä. m. erkannt worden (3). Weitere diesbezügliche systematische Arbeiten sind von H. O. Chaplin und L. Hunter ausgeführt worden (4), die sich der kryoskopischen Methode bedienten (Lösungsmittel: Benzol). Sie konnten erneut die Bedeutung des freien Wasserstoffs für die Assoziation nachweisen. Bei allen Sulfonamidderivaten mit freiem Wasserstoff am Stickstoff stieg der Assoziationsfaktor mit der Konzentration merklich über den Wert 1 an, blieb jedoch stets kleiner als 2. Dagegen wurde er nur wenig größer als 1 gefunden, falls Sulfonamide vorlagen, in denen sämtlicher Wasserstoff durch Alkylreste substituiert war. Trotz dieses sehr wichtigen Hinweises haben die Untersuchungen von H. O. Chaplin und L. Hunter nur orientierenden Charakter; denn eine quantitative Auswertung ihrer Ergebnisse haben die Autoren offensichtlich nicht vorgenommen. Immerhin kann man sich wohl ihrer Auffassung anschließen, wonach die Assoziation — ähnlich wie bei den Carbonsäuren und Alkoholen (5) — auf einer Wasserstoffbrückenbindung beruht. Doch ist, soweit uns bekannt, der exakte Beweis eines solchen Assoziationsmechanismus bei den Sulfonamidabkömmlingen noch nicht erbracht worden. Er müßte u. E. mittels spektroskopischer Messungen geführt werden, wie es u. a. R. Mecke in anderen Fällen getan hat (6).

Über den Aufbau der Assoziate, im besonderen über ihre Form, geben dielektrische Messungen einige Aufschlüsse (7). Unabhängig von dem speziellen Bindungsmechanismus in den Übermolekülen gibt es die folgenden Möglichkeiten:

1. Die Assoziation ist mit einer Momenterhöhung verbunden. Dann lagern sich die Dipole in Kette aneinander (− + − + − +). Die Assoziate eines z. B. N-mono-substituierten Sulfamids (R = Alkylrest) würde dann unter der Annahme, daß Wasserstoffbrücken die Verknüpfung der Einermoleküle besorgen, etwa folgendermaßen zu formulieren sein:



2. Die Assoziation ist mit einer Momentverringerung verbunden (Quadrupolbildung). Die Bildung von Zweiermolekülen scheint unter diesen Bedingungen, jedenfalls in verdünnter Lösung, selbst dann begünstigt, wenn das Moment des entstandenen Quadrupols nicht gleich Null sein sollte. Indem wir wiederum die Ausbildung von Wasserstoffbrücken unterstellen, würde die Assoziation von Sulfonamiden so zu veranschaulichen sein:



3. Die unter 1. und 2. dargestellten Fälle treten gleichzeitig auf, wodurch die Verhältnisse erheblich kompliziert werden. Ob die formale Zerlegung, wie sie K. L. Wolf und Mitarbeiter (8) durchführten, den Assoziationsmechanismus der Alkohole in richtiger Weise erfaßt, ist zweifelhaft (8a).

R. J. W. Le Fèvre und H. Vine haben nun gezeigt, daß die Molpolarisation des N-Methyl-p-Toluolsulfamids mit der Konzentration stark abnimmt, was jedenfalls auf eine Assoziation unter Momentverringerung, also die Bildung von Quadrupolen hinweist (9). Dieses Ergebnis, zusammen mit den von H. O. Chaplin und L. Hunter auch für andere Sulfamide mit freiem Wasserstoff am Stickstoff ermittelten Assoziationsfaktoren scheint u. E. auf ein Gleichgewicht zwischen Einer- und Zweiermolekülen hinzudeuten.

II

Wir führten dielektrische Messungen an den in der Tab. 1 aufgeführten Sulfamiden durch. Unter ihnen befindet sich auch das trimere Methylen-p-Toluolsulfamid, das

Reaktionsprodukt aus Formaldehyd und p-Toluolsulfamid. Im übrigen handelt es sich um N-monosubstituierte und N-disubstituierte Verbindungen sowie um zwei Carbamidderivate. In der Tabelle sind auch qualitative Angaben über die Löslichkeit gemacht worden. N-monosubstituierte Derivate mit nur einer $-SO_2-NH$-Gruppe im Molekül sind in Benzol noch einigermaßen gut löslich. Wenn aber zwei derartige Gruppen im Molekül auft eten, nimmt die Löslichkeit merklich ab und u. U. beobachtet man praktisch vollständige Unlöslichkeit, wie z. B. bei den hier nicht aufgeführten Verbindungen Dibenzolsulf-p-phenylendiamid, Ditoluolsulf-p-phenylendiamid, Benzolsulf-Sulfanilsäure und Benzolsulfguanidid, die daher auch nicht eingehender untersucht wurden. Mäßig löslich in Benzol sind die N-monosubstituierten Naphthalinderivate selbst dann, wenn sie nur eine $-SO_2-NH$-Gruppe im Molekül enthalten. Im Gegensatz dazu sind alle Verbindungen, in denen aller Wasserstoff am Stickstoff substituiert ist, in Benzol recht gut löslich (++++). Selbstverständlich ist die Löslichkeit aller Verbindungen in Lösungsmitteln wie Chloroform oder Dioxan, die bekanntlich entassoziierend wirken, wesentlich besser.

Die Darstellung der in der Tabelle verzeichneten Verbindungen erfolgte durchweg durch Umsatz eines Arylsulfochlorids mit einem aromatischen bzw. aliphatischen Amin nach Schotten-Baumann in Ge-

Tabelle 1

Zusammenstellung der untersuchten Sulfonamidderivate

	Molgew.	Sm C°	Löslichkeit
N-monosubstituierte Verbindungen			
1. Benzolsulfanilid $C_6H_5-SO_2-NH-C_6H_5$	233,2	110	Benzol +++ Chloroform ++++
2. Toluolsulfanilid $CH_3-C_6H_4-SO_2-NH-C_6H_5$	247,2	120	Benzol +++
3. Benzolsulf-*p*-Toluidid $C_6H_5-SO_2-NH-C_6H_4-CH_3$	247,2	121	Benzol +++
4. Toluolsulf-*p*-Toluidid $CH_3-C_6H_4-SO_2-NH-C_6H_4-CH_3$	261,2	119	Benzol +++
5. Benzol-1,3-Disulfdianilid $C_6H_5-NH-SO_2-C_6H_4-SO_2-NH-C_6H_5$	388,3	147	Benzol +
6. Di-Toluolsulfhexamethylendiamid $CH_3-C_6H_4-SO_2-NH-(CH_2)_6-NH-SO_2-C_6H_4-CH_3$	424,4	154	Benzol – Chloroform ++
7. Toluolsulf-α-Naphthylamid $CH_3-C_6H_4-SO_2-NH-C_{10}H_7$	297,2	169	Benzol +
8. Benzolsulf-β-Naphthylamid $C_6H_5-SO_2-NH-C_{10}H_7$	283,2	100	Benzol +
9. Toluolsulf-β-Naphthylamid $CH_3-C_6H_4-SO_2-NH-C_{10}H_7$	297,2	133	Benzol +
N-disubstituierte Verbindungen			
10. Benzolsulfmethylanilid $C_6H_5-SO_2-N(CH_3)-C_6H_5$	247,2	81	Benzol ++++
11. Toluolsulfmethylanilid $CH_3-C_6H_4-SO_2-N(CH_3)-C_6H_5$	261,2	95	Benzol ++++
12. Benzolsulfdiphenylamid $C_6H_5-SO_2-N=(C_6H_5)_2$	309,2	126	Benzol ++++
13. Toluolsulfdiphenylamid $CH_3-C_6H_4-SO_2-N=(C_6H_5)_2$	323,1	144	Benzol ++++
14. Di-Benzolsulfanilid $(C_6H_5-SO_2)_2=N-C_6H_5$	373,3	144	Benzol ++++
15. Benzol-1,3-disulfdimethylanilid $C_6H_5-N(CH_3)-SO_2-C_6H_4-SO_2-N(CH_3)-C_6H_5$	416,3	147	Benzol +++
16. Trimeres *N*-Methylen-*p*-Toluolsulfamid $(CH_3-C_6H_4-SO_2-N=CH_2)_3$	549	170	Benzol +++ Dioxan ++++ Chloroform ++++
Derivate aromatischer Carbonsäureamide			
22. Benzanilid $C_6H_5-CO-NH-C_6H_5$	197,1	161	Benzol + Chloroform ++++
23. Methylen-bis-Benzamid $C_6H_5-CO-NH-CH_2-NH-CO-C_6H_5$	254,2	221	Benzol – Chloroform + Dioxan ++

genwart von Pyridin als Chlorwasserstoff bindendes Mittel, wobei Benzolsulfochlorid, *p*-Toluolsulfochlorid sowie Benzol-1,3-disulfochlorid Verwendung fanden. Bei der Synthese von Benzol-1,3-disulfosäuredianilid und Benzol-1,3-disulfonsäuredimethyldianilid wurde allerdings mit einem Überschuß der betreffenden Amine (Anilin bzw. Methylanilin) in benzolischer Lösung gearbeitet. Das Kupplungsprodukt aus Hexamethylendiamin und Toluolsulfochlorid wurde aus wässerigem Medium unter Zusatz von Kalilauge gewonnen. Verbindungen, die in der Literatur nicht auffindbar waren, wurden durch Analyse bestätigt.

III

Zur Messung der Dielektrizitätskonstanten ε, benutzten wir das Dekameter DK 03*). Es arbeitet nach einem Spezialresonanzverfahren und ermöglicht genaueste Bestimmung von ε. Die mit einem Heizmantel ausgerüstete Meßzelle ist dem mit einer Präzisionsnoniusskala versehenen Drehkondensator parallel geschaltet und liegt im Schwingungskreis des Meßgenerators. Die Resonanz wird durch ein Röhrenvoltmeter angezeigt. Ein Quarzresonator mit seiner hohen Resonanzüberhöhung sorgt für sehr empfindliche Einstellung der Resonanz. Eichmittel mit einer Korrektureinrichtung machen die Messung von einer Alterung der Röhren, von Temperatureinflüssen und dergleichen unabhängig. Die Apparatur hat Netzanschluß mit Vollstabilisierung, wobei Netzschwankungen zwischen 190 und 240 Volt voll ausgeregelt werden.

Die Brechzahlen der Lösungen werden mit Hilfe eines Abbé-Refraktometers gemessen, die Dichten mittels eines Pyknometers in bekannter Weise bestimmt. Für Temperaturkonstanz während der Messungen sorgte ein Ultrathermostat.

Die Berechnung der Molpolarisation und damit der Dipolmomente der Sulfonamide erfolgte nach der üblichen Mischungsregel mit dem Feldansatz von Clausius-Mosotti:

$$P_{12} = \gamma_1 P_1 + \gamma_2 P_2 = \frac{\varepsilon_{12} - 1}{\varepsilon_{12} + 2} \cdot \frac{\gamma_1 M_1 + \gamma_2 M_2}{d_{12}} \quad [1]$$

mit

$$P_1 = \frac{\varepsilon_1 - 1}{\varepsilon_1 + 2} \cdot \frac{M_1}{d_1} \text{ und } P_2 = (P_E + P_A) + P_{or} = \frac{4\pi}{3} N \left(\alpha_0 + \frac{\mu^2}{3kT}\right) \quad [2]$$

(γ_i = Molenbrüche, P_i = Molpolarisation, ε_i = DK, d_i = Dichten, M_i = Molekulargewichte, α_0 = opt. Polarisierbarkeit, μ = Dipolmoment, k = Boltzmannkonstante, T = abs. Temperatur; der Index 1 entspricht dem L. M., 2 dem Gelösten, 12 der Lösung.)

Da im allgemeinen das aus Gleichung [1] berechnete

$$P_2 = \frac{P_{12} - \gamma_1 P_1}{\gamma_2}$$

noch eine Funktion von γ_2 ist, muß man für die Berechnung des Dipolmomentes aus Formel [2] das P_2 auf unendliche Verdünnung extrapolieren.

$P_E + P_A$ ermittelten wir hierbei, wie es häufig wegen der schwierigen Bestimmung der Atompolarisation P_A geschieht, als Molrefraktion für die Na-D-Linie

$$R^{\infty}_{D2} = \lim_{\gamma_2 \to \infty} \frac{R_{12} - \gamma_1 R_1}{\gamma_2} \text{ mit } R_{12} = \frac{n^2_{12} - 1}{n^2_{12} + 2} \cdot \frac{M_1\gamma_1 + M_2\gamma_2}{d_{12}} \quad [3]$$

(n_i = Brechungsindex für Na-D-Linie).

*) nach Dr. habil. K. Slevogt (Hersteller: Wissenschaftlich-Technische Werkstätten, Wessobrunn/Obb.).

Wir erhielten so P^{∞}_{or} für unendliche Verdünnung als

$$P^{\infty}_2 - R^{\infty}_{D2}$$

und daraus

$$\mu = 0{,}01273 \sqrt{(P^{\infty}_2 - R^{\infty}_{D2}) \cdot T}. \quad [4]$$

Es gibt eine Reihe von Ansätzen in der Literatur, bei denen die Meßdaten ε und d bzw. n als $f(\gamma)$ linear angesetzt werden und zur Extrapolation und direkten Berechnung von P^{∞}_{or} verwendet werden (10). Diese rechnerische Extrapolation insbesondere nach den Formeln von Halverstadt und Kumler (11) erbrachte für uns keinerlei Vorteile, da die Funktion $\varepsilon = f(\gamma)$ in vielen Fällen auch in dem von uns besonders betrachteten Gebiet sehr großer Verdünnung keine Gerade war. Daher begnügten wir uns mit der graphischen Extrapolation der P_2-Werte selbst, von der wir nachher noch zeigen werden, daß sie zu hinreichend genauen Werten für P^{∞}_2 führt (11a).

Wir erhielten so die Werte der Dipolmomente μ im verwendeten Lösungsmittel Benzol, die so ermittelt nicht notwendigerweise völlig identisch mit den Werten für das freie Molekül (Gaswerte) sein müssen (11b). Unsere Folgerungen aus diesen Momentwerten dürften jedoch, da die Messungen sämtlich in Benzol vorgenommen wurden (einen besonders diskutierten Fall siehe später), im Grundsätzlichen nicht berührt werden.

IV

Um Interessenten die Möglichkeit zu geben, unser Versuchsmaterial für anderweitige Rechnungen benutzen zu können, bringen wir einen Teil davon in tabellarischer Zusammenfassung. In Tabelle 2 sind alle Messungen zusammengefaßt, die in benzolischer Lösung zumeist bei 20° C ausgeführt wurden. Aus Gründen der Raumersparnis sind die für weitere Berechnungen unbedingt erforderlichen Angaben zu den üblicherweise tabellierten Endergebnissen P^{∞}_2 und $R_{(D)2}$ als $f(c)$ hinzugefügt worden. Aus den beiden ersten Senkrechten der Tabelle ergibt sich die Zusammensetzung der Lösung (vorgelegtes Benzol sowie Sulfamid in Gramm); aus ihr können die hier nicht besonders aufgeführten Molenbrüche errechnet werden. Die 3. Spalte enthält die Dichte der Lösungen, die 4. die Dielektrizitätskonstante und die 5. die berechnete Molpolarisation; dabei ist der jeweils erste Wert in der 5. Spalte der auf die Konzentration Null extrapolierte Wert der Molpolarisation, also P^{∞}_2. In der 6. Senkrechten findet man die Brechzahlen der Lösungen, mit deren Hilfe sich die in der 7. Senkrechten verzeichneten Molrefraktio-

nen berechnen lassen. Der in dieser letzten Spalte jeweils aufgeführte erste Wert ist die auf die Konzentration Null extrapolierte Molrefraktion, R_2^{∞}. Die Orientierungspolarisation wurde nicht besonders vermerkt, da sie sich aus der Differenz zwischen Molpolarisation und Molrefraktion ergibt. Die Dipolmomente der einzelnen Verbindungen werden im Abschnitt V vorgeführt und diskutiert.

Wir beginnen mit der Diskussion der in Tabelle 2 niedergelegten Ergebnisse. Sie sind — um das Wesentliche hervortreten zu lassen — in den Abb. 1—7 graphisch dargestellt, Ordinate: Molpolarisation, P_2; Abszisse: Konzentration in Molen pro 1000 ccm Lösung). In allen Fällen wird ein Abfall der Molpolarisation mit der Konzentration gefunden. Bezüglich des Kurvenhabitus lassen sich zwei Fälle unterscheiden: Der eine ist durch eine relativ starke Abnahme der Molpolarisation und durch einen konvex gegen die Abszisse gekrümmten Verlauf der Funktion $P_2 = f(c)$ gekennzeichnet. Alle Sulfamidabkömmlinge mit freiem Wasserstoff am Stickstoff zeigen diese Konzentrationsabhängigkeit der Molpolarisation; aber auch das trimere *N*-Methylen-*p*-Toluolsulfamid — obwohl es keinen substituierbaren Wasserstoff am Stickstoff trägt — läßt dieses Verhalten erkennen. Das charakteristische Merkmal des anderen ist eine vergleichsweise sehr geringe Änderung der Molpolarisation mit der Konzentration und ein streng linearer Verlauf der Funktion $P_2 = f$ (c). Sulfonamidderivate, in denen aller Wasserstoff am Stickstoff substituiert ist, zeigen solche Konzentrationsabhängigkeit der Molpolarisation. Man betrachte besonders die Abb. 1, 2 und 3, in die die Kurven von Vertretern beider Verbindungsgruppen eingetragen sind.

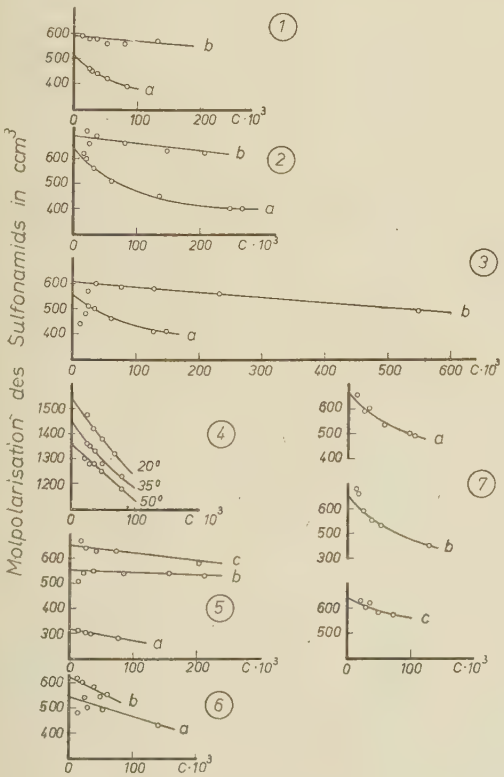


Abb. 1. a. Benzol-1,3-disulfdianilid; b. Benzol-1,3-disulfdimethylanilid

Abb. 2. a. p-Toluolsulfanilid; b. p-Toluolsulfmethylanilid

Abb. 3. a. Benzolsulfanilid; b. Benzolsulfmethylanilid

Abb. 4. a. N-Methylen-p-Toluolsulfamid

Abb. 5. a. Dibenzolsulfanilid; b. Benzolsulfdiphenylanilid; c. p-Toluolsulfdiphenylanilid

Abb. 6. a. Benzolsulf-β-Naphthylamid; b. p-Toluolsulf-β-naphthylamid

Abb. 7. a. p-Toluolsulf-p-Toluidid; b. Benzolsulf-p-Toluidid; c. p-Toluolsulf-α-Naphthylamid

In diesem Zusammenhang sei vermerkt, daß der Unterschied der beiden durch die Konzentrationsabhängigkeit der Molpolarisation gekennzeichneten Verbindungen sich auch in der Beschaffenheit der Funktion $\varepsilon = f(c)$ widerspiegelt, was hier freilich nicht besonders demonstriert sei. Bei allen Sulfidabkömmlingen, die keinen beweglichen Wasserstoff am Stickstoff tragen, sowie beim *N*-Methylen-*p*-Toluolsulfamid steigt ε linear mit der Konzentration an, während bei Verbindungen mit freiem Wasserstoff am Stickstoff die Funktion $\varepsilon = f(c)$ leicht konkav gegen die Abszisse (Konzentration) gekrümmt ist.

Aus allem muß man zunächst folgern, daß Sulfonamidabkömmlinge in dem dipollosen Lösungsmittel Benzol assoziiert sind und die Assoziation bei Verbindungen, die die Gruppe —SO_2NH— enthalten, weit ausgeprägter ist als bei solchen, die durch die Gruppe —SO_2NR— gekennzeichnet sind und einen nur äußerst geringen Abfall der Molpolarisation mit der Konzentration ergeben. Offensichtlich ist also die Assoziation an das Vorhandensein freien Wasserstoffs in den Sulfamiden gebunden, so daß man eine Wasserstoffbrückenbindung als Ursache der Assoziation anzuführen geneigt ist. Aus der Tatsache, daß die Molpolarisation mit der Konzentration abnimmt, ist weiterhin zu folgern, daß die Assoziation jedenfalls wesentlich in der Bildung von Quadrupolen bzw. Zusammen-

Tabelle 2

Dielektrische Messungen von Sulfonamidabkömmlingen in Benzol

Dichte des Benzols $d_1 = 0{,}8777$ (20° C), Dielektrizitätskonstante $\varepsilon_1 = 2{,}269$, Brechungsindex $n_1 = 1{,}5028$, Molpolarisation $P_1 = 26{,}4$ ccm

	Einwaage Benzol	in g Su.	d_{12}	ε_{12}	P_2	n_{12}	$R_{(D)2}$
Benzol-1,3-disulfdianilid $M = 388{,}3$, $\mu(D) = 4{,}40$ Temperatur = 20° C	—	—	—	—	510	—	103
	37,064	0,3845	0,8812	2,327	463	1,5038	99
	38,338	0,4504	0,8818	2,333	451	1,5039	99
	37,551	0,5961	0,8830	2,351	439	1,5042	104
	37,428	0,8853	0,8856	2,380	414	1,5049	103
	38,618	1,492	0,8896	2,435	385	1,5062	104
Benzolsulf-*p*-Toluidid $M = 247{,}2$, $\mu(D) = 5{,}26$ Temperatur = 20° C	—	—	—	—	650	—	67
	37,175	0,123	0,8787	2,316	683	1,5030	68
	36,257	0,139	0,8788	2,320	663	1,5030	66
	36,240	0,244	0,8797	2,349	593	1,5032	67
	36,273	0,386	0,8806	2,385	555	1,5035	67
	36,470	0,561	0,8820	2,430	527	1,5039	67
	36,383	1,352	0,8875	2,600	450	1,5053	69
P-Toluolsulf-*p*-Toluidid $M = 261{,}2$, $\mu(D) = 5{,}28$ Temperatur = 20° C	—	—	—	—	660	—	73
	36,770	0,1368	0,8788	2,330	657	1,5031	72
	36,245	0,2854	0,8799	2,372	589	1,5033	72
	36,047	0,3350	0,8803	2,390	599	1,5036	74
	36,427	0,6203	0,8821	2,455	536	1,5040	74
	84,828	2,526	0,8852	2,564	499	1,5049	72
	36,604	1,141	0,8854	2,582	495	1,5050	73
Benzolsulfanilid $M = 233{,}2$, $\mu(D) = 4{,}77$ Temperatur = 20° C	—	—	—	—	540	—	62
	36,298	0,200	0,8795	2,335	479	1,5033	68
	36,593	0,2474	0,8799	2,347	509	1,5033	59
	36,629	0,3225	0,8805	2,367	498	1,5036	61
	36,743	0,5941	0,8826	2,432	465	1,5041	62
	52,522	1,804	0,8875	2,558	412	1,5055	64
	36,320	1,454	0,8891	2,620	410	1,5060	64
p-Toluolsulfanilid $M = 247{,}2$, $\mu(D) = 5{,}21$ Temperatur = 20° C	—	—	—	—	640	—	68
	36,428 —	0,1699	0,8792	2,327	612	1,5032	73
	36,340	0,2065	0,8795	2,337	597	1,5033	70
	36,565	0,3394	0,8804	2,373	556	1,5036	64
	35,749	0,6175	0,8824	2,444	508	1,5040	68
	36,494	1,4347	0,8880	2,619	448	1,5057	68
	34,962	2,577	0,8964	2,869	403	1,5081	69
	36,154	2,890	0,8981	2,904	401	1,5085	69
p-Toluolsulf-α-Naphthylamid $M = 297{,}2$, $\mu(D) = 5{,}13$ Temperatur = 20° C	—	—	—	—	640	—	86
	36,490	0,2647	0,8800	2,350	629	1,5035	85
	38,995	0,3762	0,8806	2,370	597	1,5039	85
	36,921	0,4321	0,8811	2,391	607	1,5041	85
	36,409	0,6011	0,8824	2,432	581	1,5045	89
	36,628	0,9121	0,8847	2,510	572	1,5056	87
Benzolsulf-β-Naphthylamid $M = 283{,}2$, $\mu(D) = 4{,}66$ Temperatur = 20° C	—	—	—	—	540	—	83
	36,181	0,125	0,8789	2,304	486	1,5033	94
	37,185	0,282	0,8801	2,344	539	1,5038	77
	37,093	0,355	0,8806	2,355	502	1,5040	81
	37,006	0,618	0,8827	2,414	494	1,5048	84
	36,564	1,711	0,8912	2,618	432	1,5084	83
p-Toluolsulf-β-Naphthylamid $M = 297{,}2$, $\mu(D) = 5{,}01$ Temperatur = 20° C	—	—	—	—	620	—	88
	36,010	0,124	0,8789	2,305	493	1,5032	99
	36,226	0,149	0,8790	2,310	611	1,5033	107
	35,969	0,218	0,8794	2,328	600	1,5037	90
	36,151	0,458	0,8806	2,385	577	1,5043	97
	36,435	0,595	0,8823	2,420	545	1,5045	90
	41,935	0,815	0,8832	2,443	550	1,5050	88

	Einwaage Benzol	in g Su.	d_{12}	ε_{12}	P_2	n_{12}	$R_{(D)2}$
Trimeres *N*-Methylen-*p*-Toluolsulfamid $M = 549$, $\mu(D) = 8{,}17$ Temperatur $= 20^0$ C	—	—	—	—	1540	—	134
	35,576	0,5600	0,8831	2,482	1477	1,5039	136
	36,174	0,7693	0,8854	2,550	1420	1,5042	134
	36,307	1,0622	0,8879	2,653	1385	1,5047	133
	35,934	1,5510	0,8929	2,824	1321	1,5056	134
Trimeres *N*-Methylen-*p*-Toluolsulfamid $M = 549$, $\mu(D) = 8{,}04$ Temperatur $= 50^0$ C	—	—	—	—	1360	—	130
	36,172	0,5000	0,8501	2,361	1296	1,4849	156
	36,537	0,6519	0,8527	2,408	1281	1,4850	129
	36,593	0,8194	0,8545	2,460	1278	1,4853	120
	36,315	1,1421	0,8579	2,560	1255	1,4863	126
	36,854	1,9687	0,8650	2,785	1180	1,4877	134
Trimeres *N*-Methylen-*p*-Toluolsulfamid $M = 549$, $\mu(D) = 8{,}15$ Temperatur $= 35^0$ C	—	—	—	—	1460	—	131
	36,172	0,5000	0,8666	2,405	1361	1,4944	116
	36,537	0,6519	0,8682	2,454	1353	1,4947	134
	36,593	0,8194	0,8698	2,508	1335	1,4950	127
	36,315	1,1421	0,8728	2,607	1281	1,4954	132
	36,854	1,9687	0,8801	2,861	1228	1,4971	130
Benzol-1,3-disulfdimethylanilid $M = 416{,}3$, $\mu(D) = 4{,}77$ Temperatur $= 20^0$ C	—	—	—	—	590	—	112
	36,724	0,212	0,8797	2,307	594	1,5033	115
	35,982	0,447	0,8817	2,349	585	1,5039	112
	37,169	0,615	0,8828	2,375	579	1,5043	110
	36,388	0,934	0,8857	2,425	556	1,5050	111
	37,787	1,451	0,8890	2,513	562	1,5058	112
	36,527	2,368	0,8940	2,686	568	1,5070	114
Benzolsulfdiphenylamid $M = 309{,}2$, $\mu(D) = 4{,}68$ Temperatur $= 20^0$ C	—	—	—	—	550	—	89
	36,176	0,124	0,8787	2,295	505	1,5033	103
	36,255	0,263	0,8798	2,329	541	1,5034	88
	39,366	0,520	0,8815	2,381	552	1,5041	87
	35,835	1,063	0,8859	2,520	542	1,5055	90
	36,475	2,085	0,8929	2,762	537	1,5081	89
	36,686	2,876	0,8977	2,950	531	1,5098	89
p-Toluolsulfdiphenylamid $M = 323{,}1$, $\mu(D) = 5{,}10$ Temperatur $= 20^0$ C	—	—	—	—	640	—	93
	35,790	0,033	0,8780	2,261	200	1,5029	—
	36,639	0,074	0,8783	2,275	584	1,5030	91
	42,598	0,105	0,8785	2,278	538	1,5030	90
	40,639	0,172	0,8790	2,301	672	1,5031	79
	37,903	0,346	0,8802	2,345	637	1,5034	85
	37,251	0,552	0,8817	2,398	635	1,5040	90
	36,374	0,971	0,8847	2,511	629	1,5050	93
	36,730	2,927	0,3975	2,996	584	1,5089	93
Benzolsulfmethylanilid $M = 247{,}2$, $\mu(D) = 5{,}04$ Temperatur $= 20^0$ C	—	—	—	—	600	—	66
	37,592	0,103	0,8786	2,297	432	1,5031	51
	36,896	0,220	0,8795	2,342	568	1,5033	66
	39,408	0,400	0,8805	2,395	596	1,5037	64
	34,962	0,739	0,8834	2,592	590	1,5043	66
	41,367	1,483	0,8872	2,720	578	1,5052	67
	38,006	2,578	0,8963	3,122	560	1,5076	66
	32,563	5,597	0,9186	4,455	493	1,5133	67
p-Toluolsulfmethylanilid $M = 261{,}2$, $\mu(D) = 5{,}40$ Temperatur $= 20^0$ C	—	—	—	—	680	—	73
	35,032	0,140	0,8787	2,319	586	1,5031	75
	35,218	0,203	0,8794	2,353	706	1,5032	73
	35,617	0,263	0,8795	2,368	661	1,5033	73
	34,962	0,367	0,8804	2,415	692	1,5034	72
	35,619	0,847	0,8836	2,584	661	1,5044	73
	33,688	1,541	0,8887	2,857	636	1,5058	72
	36,103	2,329	0,8932	3,126	624	1,5075	74
Dibenzolsulfamilid $M = 373{,}3$, $\mu(D) = 3{,}12$ Temperatur $= 20^0$ C	—	—	—	—	305	—	100
	36,593	0,209	0,8797	2,296	315	1,5032	97
	36,177	0,359	0,8810	2,302	302	1,5036	95
	36,177	0,438	0,8813	2,306	294	1,5038	106
	35,921	1,220	0,8885	2,370	284	1,5057	100

lagerungen, bei der sich schon die Momente zu 0 kompensieren, besteht. Anders verhalten sich nach unseren orientierenden Versuchen Verbindungen, die die Gruppe —CO—NH enthalten. Sowohl in Benzol als auch — schwächer — in Dioxan und Chloroform assoziiert z. B. Benzanilid unter Momentvergrößerung, während Benzamid sich freilich wie Toluolsulfamid verhält und unter Quadrupolbildung assoziiert. Betrachtet man — um auch einen Einblick mehr quantitativer Natur zu gewinnen — einmal die relative Änderung der Molpolarisation $\Delta P/P$ bei $c = 40 \cdot 10^{-3}$ Mol 1000 ccm dann ergibt sich, daß vergleichbare Verbindungen annähernd gleiches Verhalten bei der Assoziation zeigen: Für Benzol-1,3-Disulfidianilid, *p*-Toluolsulf-*p*-Toluid, Benzolsulf-*p*-Toluid, *p*-Toluolsulfanilid und Benzolsulfanilid ergibt sich der Reihe nach: $\Delta P/P = 0{,}127$, 0,136, 0,154, 0,148 und 0,102. Daraus ergibt sich u. E. abermals, daß die Assoziation bei allen Verbindungen die nämliche Ursache hat und praktisch nur an die Gruppe —SO_2NH— gebunden ist. Von untergeordneter Bedeutung scheinen konstitutive Unterschiede der einzelnen Verbindungen zu sein. Doch macht sich der Einfluß der in den Verbindungen vorkommenden Ringsysteme deutlich bemerkbar; denn die Assoziation ist bei den Naphthalinabkömmlingen deutlich geringer: *p*-Toluolsulf-α-Naphthylamid, $\Delta P/P = 0{,}079$; *p*-Toluolsulf-β-Naphthylamid, $\Delta P/P = 0{,}081$ und Benzolsulf-β-Naphthylamid, $\Delta P/P = 0{,}074$.

Praktisch eine Zehnerpotenz kleiner sind — mit Ausnahme des *N*-Methylen-*p*-Toluolsulfamids — die Werte für $\Delta P/P$ aller Verbindungen, die keinen freien Wasserstoff am Stickstoff tragen. Sie sind daher als im wesentlichen nichtassoziiert anzusehen. Für Benzol-1,3-disulfmethylanilid, Benzolsulfdiphenylamid, *p*-Toluolsulfdiphenylamid, *p*-Toluolsulfmethylanilid, Dibenzolsulfanilid, Benzolsulfmethylanilid und Benzolsulfanilid erhält man $\Delta P/P = 0{,}017$, 0,009, 0,015, 0,015, 0,048, 0,017 und 0,029. Die äußerst geringe Assoziation dieser Verbindungen dürfte auf andere Kräfte zurückzuführen sein (Dipol-Dipolkopplung).

Man könnte nun versuchen, mit Hilfe eines von Le Fèvre und Vine (13) entwickelten Ansatzes auch aus den Daten über die Molpolarisation Aufschluß über die Zähligkeit der gebildeten Assoziate zu erhalten. Doch wird bei diesem Ansatz unterstellt, daß die Quadrupole das Moment Null besitzen, was sicherlich nicht ganz zutreffen wird. Daher haben wir, ohne weitere Methoden heranzuziehen, eine so weitgehende Auswertung unserer Ergebnisse vorerst nicht vorgenommen. In einer demnächst erscheinenden Abhandlung werden wir besonders über kryoskopische Messungen berichten und dann auf diese Frage zurückkommen.

V

Wir kommen nun zu der Diskussion der nach Gleichung [4] berechneten Dipolmomente (14) der bislang behandelten Verbindungen. Sie sind in Tab. 3 zusammengestellt.

Das größte Moment zeigt das trimere *N*-Methylen-*p*-Toluolsulfamid, dessen Konstitution die eines Hexahydrotriazins ist. Würden die drei —SO_2—N-Gruppen mit einem als starr und eben unterstellten Ringsystem in einer Ebene liegen, so sollte die derart symmetrisch gebaute Verbindung das Moment Null haben. Da aber ein großes Moment gefunden wird, kann solch symmetrischer Aufbau nicht vorliegen. Er ist auch unwahrscheinlich; denn man darf erwarten, daß einerseits die am Stickstoff gebundenen Gruppen C_6H_5—SO_2— einigermaßen beweglich sind und andererseits der Hexahydrotriazinring nicht eben sein wird. Das große Moment könnte u. E. aber mit der Annahme erklärt werden, daß die Gruppen —SO_2—N < um einen bestimmten Winkel gleichsinnig gegen das Ringsystem geneigt sind. Ob diese Auffassung den Sachverhalt richtig wiedergibt, kann natürlich nur durch Heranziehen weiterer Untersuchungsmethoden geklärt werden.

Auch das sehr kleine Moment des Dibenzolsulfdianilids ist nicht einfach zu deuten. Es ist klar, daß dieses Molekül — wie auch immer die Liganden am Stickstoff angeordnet sein mögen — schon deswegen unsymmetrisch ist, weil zwei der Substituenten am Stickstoff Dipole enthalten. Wie sich aber das Gesamtmoment der Verbindung aus den Momenten der Dipolgruppen zusammensetzt, kann man wohl im einzelnen nicht erörtern, da die Winkel am *N*-Atom im vorliegenden Fall nicht mit Sicherheit anzugeben sind.

Die Dipolmomente der übrigen in der Tabelle verzeichneten Verbindungen, die ja im wesentlichen die Momente der Atomgruppierungen —SO_2—NH— bzw. —SO_2-NR— wiedergeben und der Größenordnung nach in guter Übereinstimmung mit den von Le Fèvre und Vine (15) an *p*-Toluol-

sulfmethylamid und *p*-Toluolsulfdimethylamid gemessenen, 5,4 bzw. 5,48 D sind, lassen die Diskussion von Einzelheiten zu.

Die Differenzen zwischen den Momenten von Sulfamidderivaten, die am Stickstoff freien Wasserstoff tragen, und solchen, bei denen er durch eine Methylgruppe substituiert ist, sind bei vergleichbaren Verbindungen dem absoluten Betrage nach nur wenig unterschiedlich. So beträgt z. B. die Differenz der Momente von Benzolsulfmethylanilid und Benzolsulfanilid 0,27 D, die von *p*-Toluolsulfanilid und *p*-Toluolsulfmethylanilid 0,20 D und die von Benzol-1,3-Disulfdianilid und Benzol-1,3-Dimethyldisulfdianilid 0,37 D. Der Einfluß der Methylgruppe tritt also deutlich hervor. Er gibt sich auch zu erkennen, wenn die Methylgruppe im Kern substituiert ist. Die sich vom Toluol ableitenden Verbindungen haben stets größere Momente als die Derivate des Benzols. Man vergleiche die Unterschiede zwischen den Momenten von *p*-Toluolsulfanilid und Benzolsulfanilid, *p*-Toluolsulf-β-Naphthylamid und Benzolsulf-β-Naphthylamid, *p*-Toluolsulfdiphenylamid und Benzolsulfdiphenylamid sowie *p*-Toluolsulfmethylanilid und Benzolsulfmethylanilid; sie betragen der Reihe nach 0,44, 0,35, 0,42 und 0,37 D in guter Übereinstimmung mit dem Moment der im Kern substiuierten Methylgruppe, für das man in der Literatur (16) die Werte 0,37, 0,35 und 0,40 D findet. Eine Ausnahme bildet nur das Verbindungspaar *p*-Toluolsulf-*p*-Toluidid und Benzolsulf-*p*-Toluidid; beide Substanzen haben gleiches Moment, ein Ergebnis, das wir zunächst nicht zu erklären vermögen. — Benzol-1,3-Disulfdianilid und Benzol-1,3-disulfdimethylanilid haben in Übereinstimmung mit der Theorie, wonach m-substituierte Derivate des Benzols das Moment des Monoderivats ergeben, ein Moment, das nur wenig kleiner ist als das des Benzolsulfanilids bzw. des Benzolsulfmethylanilids. — Die sich bei genauerer Betrachtung der Tab. 4 hervorhebende Tatsache, daß — wie schon erwähnt — praktisch nur die Momente der Gruppen $-SO_2NH-$ und $-SO_2NR-$ gemessen werden, wird noch dadurch besonders unterstrichen, daß auch Unterschiede in den Momenten vergleichbarer Benzol- und Naphthalinabkömmlinge nur gering sind.

Die soeben erörterten Zusammenhänge, die beim Vergleichen der mitgeteilten Dipolmomente hervortreten, beweisen u. E. auch, daß die ja immerhin einigermaßen heikle Methode der graphischen Extrapolation, die zur Bestimmung der für die Berechnung der Momente erforderlichen Molpolarisation bei unendlicher Verdünnung P_2^{∞} notwendig wurde, zu richtigen Werten

Tabelle 3

Dipolmomente von Sulfonamidabkömmlingen

Verbindungen	Dipolmomente μ in *Debye*-Einheiten	Molrefraktionen $R^{\infty}_{(D)_2}$ in ccm
Benzolsulfanilid	4,77	62 (20° C)
Toluolsulfanilid	5,21	68 (20° C)
Benzolsulf-*p*-Toluidid	5,26	67 (20° C)
Toluolsulf-*p*-Toluidid	5,28	73 (20° C)
Benzol-1,3-disulfdianilid	4,40	103 (20° C)
Toluolsulf-α-Naphthylamid	5,13	86 (20° C)
Benzolsulf-β-Naphthylamid	4,66	83 (20° C)
Toluolsulf-β-Naphthylamid	5,01	89 (20° C)
Benzolsulfmethylanilid	5,04	66 (20° C)
Toluolsulfmethylanilid	5,40	73 (20° C)
	5,41	70 (35° C)
Benzolsulfdiphenylamid	4,68	89 (20° C)
Toluolsulfdiphenylamid	5,10	93 (20° C)
Dibenzolsulfanilid	3,12	100 (20° C)
Benzol-1,3-disulfdimethylanilid	4,77	112 (20° C)
Trimeres *N*-Methylen-*p*-Toluolsulfamid	8,17	134 (20° C)
	8,15	131 (35° C)
	8,04	130 (50° C)

geführt hat. Bei den am Stickstoff völlig substituierten Verbindungen ist — wie schon hervorgehoben — die Funktion $P_2 = f(c)$ eine Gerade, deren Extrapolation keine Komplikation bereiten kann, so daß die extrapolierten Werte der Molpolarisation, P_2^{∞}, in diesem Falle unbedingt richtig sein müssen. Die mit ihrer Hilfe berechneten Momente lassen sich aber mit denen vergleichbarer Verbindungen mit freiem Wasserstoff am Stickstoff in Zusammenhang bringen, und dieses scheint doch darauf hinzudeuten, daß auch die Extrapolation bei nicht linearem Verlauf der Funktion $P_2 = f(c)$ zu richtigen Werten geführt hat.

Zum Vergleich untersuchten wir auch ein Sulfamid, das ein Derivat eines aliphatischen Diamins ist, nämlich das Di-*p*-Toluolsulfhexamethylendiamid,

$$CH_3—C_6H_4—SO_2—NH—(CH_2)_6—NH—SO_2—C_6H_4—CH_3.$$

Diese Verbindung ist in Benzol nicht hinreichend löslich, um eine Messung ihres Moments in diesem Lösungsmittel zu gewährleisten. Wir untersuchten sie daher in Chloroform, in dem sie unter Momentverringerung assoziiert, und berechneten ein scheinbares Moment von 5,64 D, das also mit Sicherheit zu klein ist. Man kann den richtigen Wert aber wie folgt schätzen: Es dürfte zutreffen, daß die beiden endständigen *p*-Toluolsulfamidogruppen nicht nur frei beweglich sind, sondern sich auch wegen der freien Drehbarkeit der C-Atome in der Methylenkette im Feld beliebig und unabhängig voneinander einstellen können (17). Dann sollte das Moment des Moleküls das $\sqrt{2}$-fache der Dipolgruppe, in unserem Falle also der $SO_2—NH—$Gruppe, betragen. Nun wurde das scheinbare Moment des Benzolsulfanilids in Chloroform von uns zu 3,79 D gefunden. Legt man diesen Wert zugrunde, dann ergibt sich für das scheinbare Moment des Di-*p*-Toluolsulfhexamethylendiamids $\sqrt{2} \cdot 3{,}79 = 5{,}36$ D, während (siehe oben) tatsächlich 5,64 gemessen wurde. Die Übereinstimmung ist so gut, daß man derart auch das wahre Moment abzuschätzen versuchen kann, was auf eine Art Elimination des Lösungsmitteleffektes, genauer auf Reduktion auch dieser Messungen in Chloroform auf die Messungen in Benzol herauskommt (vgl. das im Abschnitt III über die Auswertung Gesagte). Wenn man dabei für die Gruppe $—SO_2—NH—$ ein Moment von etwa 5 D nach den Messungen in Benzol annimmt, ergibt sich schon ein höherer Wert von etwa 7 D für das wahre Moment des Di-*p*-Toluolsulfhexamethylendiamid.

Literatur

1) Vergl. z. B. J. Scheiber, Chemie u. Technologie der künstlichen Harze (Stuttgart 1943), S. 596 ff.; Penn, W. S., High Polymeric Chemistry (London 1949), S. 433.

2) Scheele, W. und L. Steinke, Kolloid-Z. **97**, 176 (1941); Scheele, W., L. Steinke und M. Alfeis, Kolloid-Z. **100**, 361 (1942); Scheele, W., M. Fredenhagen und Th. Timm, Kunststoffe **39**, 109 u. 143 (1948).

3) Auwers, K. v., B. **70**, 966 (1937), sowie Z. phys. Chem. **23**, 449 (1897); ferner: A. N. Meldrum und W. E. S. Turner, Journ. Chem. Soc. London **93**, 876 (1908); **97**, 1605 u. 1805 (1910).

4) Chaplin H. O. und L. Hunter, Journ. Chem. Soc. (London 1937), S. 1114.

5) Hückel, W., Theoretische Grundlagen der organischen Chemie (Leipzig, 1943) Band II, S. 230 ff., dort auch weitere Literaturangaben zu dieser Frage.

6) Mecke, R., Z. Elektrochem. **50**, 57 (1944), ebenda **52**, 269 (1948); Mecke R. und H. Kempter, Z. Phys. Chem. B. **46**, 229 (1940), Mecke R. und J. Kreuzer, ebenda B. **49**, 309 (1941); ferner Suhrmann, R., Z. phys. Chem. B. **20**, 17 (1933); Sutherland, G. B. B. M., Trans Farad. Soc. **36**, 889 (1940).

7) Debye, P., Polare Molekeln (Leipzig 1929); Stuart, H. A., Molekülstruktur (Berlin 1934), S. 113ff., Hückel, W., loc. cit., S. 224ff.; Fuchs, O. und K. L. Wolf, Hand- und Jahrbuch d. chem. Physik, Band VI, S. 287ff.

8) Wolf, K. L., H. Frahm und H. Harms, Z. phys. Chem. B. **36**, 237 (1937); in dieser Arbeit wird u. a. der komplizierte Fall der Assoziation aliphatischer Alkohole untersucht.

8a) Vergl. F. H. Müller oder Chr. Schmelzer, Erg. ex. Naturwiss. **25**, 427 ff. (1951).

9) Le Fèvre, R. J. W., und H. Vine, Journ. Chem. Soc. (London 1938), S. 1790.

10) Der erste Vorschlag dieser Auswertungsart stammt von Hedestrand, Z. phys. Chem. B. **2**, 428 (1929). F. H. Müller diskutierte ihn eingehend Phys. Z. **34**, 690ff., 1933. Später verwendete ihn P. C. Henriquez, Thesis Delft, S. 93 (1935), und er wurde neu gefunden von E. A. Guggenheim, Trans. Farad. Soc. **47**, 573 (1951). Die feineren Unterschiede sind zusammengestellt und diskutiert von C. J. F. Böttcher, „Electric Polarisation" (Amsterdam 1952), S. 301ff.

11) Halverstadt, J. F. und W. D. Kumler, J. Amer. Chem. Soc. **64**, 2988 (1942).

11a) Strenge Diskussion der Verhältnisse für die Extrapolation vgl. F. H. Müller und J. L. Crützen, demnächst.

12) Hierzu F. H. Müller, l. c., über den Lösungsmitteleinfluß auf das errechnete Dipolmoment und weitere anschließende Arbeiten von diesem und anderen Autoren, diskutiert ebenfalls bei Böttcher, l. c.

13) Le Fèvre, R. J. W., und H. Vine, l. c.

14) Daß die extrapolierten Werte der Molpolarisation P_2^{∞} für die Einermoleküle gelten, wird durch unsere kryoskopischen Messungen erwiesen.

15) Le Fèvre, R. J. W., und H. Vine, l. c.

16) Stuart, H. A., Molekülstruktur (Berlin 1934), S. 136.

17) Ebert, L., Leipziger Vorträge, **1929**, 44, ref. bei H. A. Stuart, Molekülstruktur (Berlin 1934), S. 150ff. Stoffe, die sich so verhalten, sind u. a. Dekamethylenglykol und ω,ω'-Dekamethylendibromid.

Aus dem Physikalisch-chemischen Institut der Universität Marburg/L.

Relaxationserscheinungen an monomolekularen Filmen

Beitrag zu den mechanischen Eigenschaften von gespreiteten Schichten

Von F. H. Müller und K. Huff

Mit 7 Abbildungen

(Eingegangen am 12. Oktober 1952)

D. G. Dervichian [1]) hat mit Hilfe einer Filmwaage, die kontinuierliche Registrierung gestattet, an monomolekularen Eiweißschichten auffällige Relaxationserscheinungen festgestellt. Er konnte aus seinen Kurven zeigen, daß derartige Hysteresen im Falle des Eiweißes keineswegs dadurch bedingt sind, daß mit wachsender Konzentration Moleküle aus der Schicht teilweise in das Innere der Trägerflüssigkeit abwandern.

Eine von uns aufgebaute, ebenfalls registrierende Filmwaage, die nach den Angaben von Weitzel, Heller, Fretzdorff [2]) erstellt wurde, ermöglicht es uns, ähnliche Versuche wie Dervichian mit zwischengeschalteter Entlastung bzw. mit Haltepunkten durchzuführen. Nachstehend seien einige charakteristische Kurven aus dem in den letzten vier Wochen gewonnenen Material, zunächst ohne Diskussion im einzelnen, mitgeteilt*).

Als erstes testeten wir die Apparatur mit einem Präparat von reinster Stearinsäure. Man erhält den üblichen Verlauf bis zum Kollaps, über den Kollaps-Punkt hinaus fanden wir bei weiterer Kompression reproduzierbar den in Abb. 1 angegebenen stufenförmigen Anstieg. Nach so weitgehender Kompression erfolgt jedoch offensichtlich freiwillig bei Entlastung keine erneute vollständige Spreitung des Materials. Ein großer Teil der gespreiteten Substanz verbleibt in übereinandergeklappten Schollen.

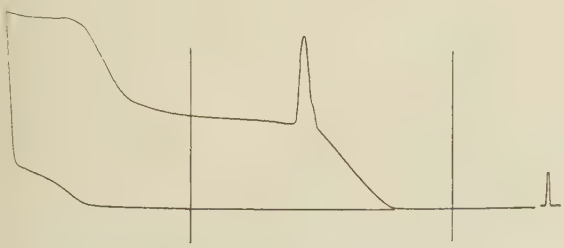


Abb. 1. Stearinsäure auf Wasser, aufgebracht in benzolischer Lösung, Temperatur 20° C, Schubgeschwindigkeit 1,5 mm/sec. Eichzacke (ganz rechts) 12 dyn/cm. Der Abstand zwischen den beiden Senkrechten entspricht 30 cm Troglänge

Beim Durchfahren von Zyklen (Abb. 2) (stückweiser Entlastung und neuer Belastung) zeigt sich, daß im Bereich vor dem Kollaps-Punkt praktisch keine oder eine noch gerade schwach angedeutete Hysterese für die gewählte Scnubgeschwindigkeit von 1,5 mm/sec. auftritt. Hinter dem Kollaps zeigten sich ausgeprägte Hysterese-Schleifen, die zunächst zwischen Kollaps und nächster Stufe auf mehr plastisches (breite Schleifen), hinter der Stufe auf mehr elastisches (schmale Schleifen) Verhalten hindeuten.

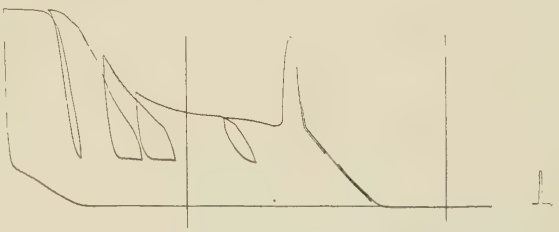


Abb. 2. Dasselbe wie in Abb. 1. Mit zyklischer Entlastung

Da verschiedene Arbeiten in der Richtung existieren, aus Schubflächendiagrammen Molekulargewichte Hochpolymerer zu bestimmen, wurden weitere Spreitungsversuche mit einigen molekularen Substanzen durchgeführt. Zunächst wählten wir Polyvinylacetat, das auch Käufer [3]) anwendete. Wir fanden bei diesem (ebenfalls wie bei Käufer ein Präparat von der Firma Wacker)**) genau wie bei dem in Abb. 3 wiedergegebenen Polyacrylsäureäthylester keine Hysteresen. Ohne zunächst weiter die Molekulargewichtsabhängigkeit zu verfolgen, spreiteten wir nun die verschiedensten anderen Hochpolymeren. Dabei ergab sich, daß z. B. Polystyrol unerwarteterweise und im

*) Sämtliche Abbildungen sind Reproduktionen der Original-Registrierkurven.

[1]) Dervichian, D. G., Kolloid-Z. **126**, 15 (1952).

[2]) Heller, S. A.-M. Fretzdorff, G. Weitzel, Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem. **288**, 32 (1951).

[3]) Käufer, H., Untersuchungen über den Zustand und das kinetische Verhalten hochpolymerer Substanzen (Diss. München 1952).

**) Wir danken verbindlichst der Fa. Wacker, München, für Überlassung der Polyvinylazetate.

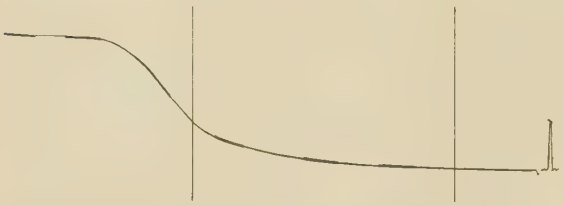


Abb. 3. Polyacrylsäureäthylester, aufgebracht in benzolischer Lösung. Temperatur 20° C, Schubgeschwindigkeit 1,5 mm/sec. Eichzacke 12 dyn/cm. Mit Zyklen gefahren

Gegensatz zu den beiden eben genannten Hochpolymeren ähnliche Zyklen wie Eiweiß zeigt (Abb. 4). Polyamide erwiesen sich dem Eiweiß im Verhalten noch analoger, indem bei geringen Konzentrationen die Zyklen reversibel, bei höherer Kompression mit ausgesprochenen Schleifen auftreten. Die Versuche mit Haltepunkten zeigten das von Dervichian bei Eiweißen festgestellte Absinken bei Kompression und Ansteigen bei Entlastung des Filmes (Abbildung 5). Nach etwa 20 Sek. Haltezeit war jeweils der endgültige Schubspannungswert erreicht. Es kann sich bei diesen Substanzen also ebenfalls nur um Relaxationserscheinungen innerhalb der Schicht und nicht um irgendwelche Gleichgewichtseinstellung mit der unterliegenden Flüssigkeit handeln.

Nach dieser Feststellung ist es also möglich, das mechanische Verhalten hochpolymerer Filmschichten statt mit den empfindlichen und in naturgegebener Konstitution vorliegenden Eiweißen auch mit synthetischen Hochpolymeren zu analysieren, bei

Abb. 4. Polystyrol, aufgebracht als benzolische Lösung. Temperatur 19° C, Schubgeschwindigkeit 1 mm/sec. Eichzacke 11 dyn/cm. Mit Zyklen

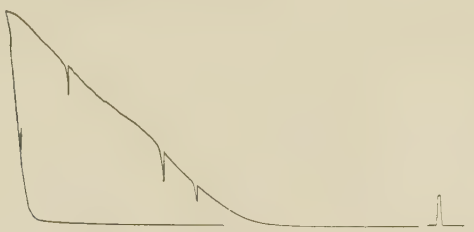


Abb. 5. Polystyrol, aufgebracht in benzolischer Lösung. Temperatur 19° C, Schubgeschwindigkeit 1 mm/sec. Eichzacke 11 dyn/cm. Mit Haltepunkten, Haltezeit je 60 sec

denen Molekulargewicht und Konstitution in beliebiger vorgegebener Weise variiert werden können. Unsere zur Zeit vorliegenden Ergebnisse an weiteren Substanzen erlauben uns schon jetzt, die Bedingungen anzugeben, unter denen man Auftreten von Hysterese bzw. reversiblem Verhalten erwarten kann. Doch soll dies später an Hand eines größeren Materials zusammengestellt werden.

Zur Ergänzung haben wir weitere Versuche mit Kampfer und Thymolblau angestellt. Von ersterem weiß man, daß er nach einer gewissen Verweilzeit in der Grenzschicht in den Luftraum verdampft, von letzterem, daß es, an sich löslich, aber stark oberflächenaktiv, eine von der Lösungskonzentration abhängige Grenzflächenkonzentration anstrebt.

In der Tat zeigen die Kurven am Kampfer (Abb. 6), daß, insbesondere bei geringen

Abb. 6. Kampfer, aufgebracht in benzolischer Lösung, Temperatur 19° C, Schubgeschwindigkeit 1 mm/sec. Eichzacke 11 dyn/cm. Mit Haltepunkten, Haltezeiten je 60 sec

Konzentrationen deutlich ausgeprägt, Parallelverschiebungen der Isotherme bei Haltepunkten auftreten, die um so größer werden, je länger die Wartezeiten sind. Im Gegensatz zu Abb. 4 streben hierbei verständlicherweise die Schubspannungserniedrigungen keinen Endwerten zu. Prinzipiell lassen sich Schubgeschwindigkeiten des Barrens und Filmkonzentrationen einstellen, bei denen die Kraft auf den Schwimmer konstant bleibt, weil die Zunahme durch Kompression die Abnahme der Konzentration an Kampfermolekülen durch Verdampfung gerade ausgleicht. Bei stärkeren Konzentrationen scheinen Änderungen im Charakter des Absinkens der Schubspannung aufzutreten, da die bei erneuter Bewegung des Barrens ansteigende Schubkraft etwa asymptotisch wieder in die Fortführung der vorherigen Kurve einmündet.

Beim Thymolblau war besonders bei höheren Konzentrationen zu erwarten, daß die Moleküle aus der Grenzfläche in das Innere der Trägerflüssigkeit abwandern, bei Entlastung jedoch aus dem Innern wie-

derum in die Grenzfläche zuwandern. Abb. 7 bestätigt dieses Verhalten, und man kann hoffen, daß mit dieser vorliegenden Apparatur insbesondere die Versuche von Saraswat und Mitarbeitern [4]) erweitert werden können.

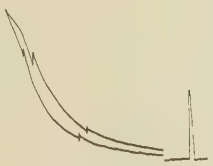


Abb. 7. Thymolblau, 1 g in 65 cm³ 0,05-n-NaOH gelöst und zu 1 Liter mit Wasser aufgefüllt, davon 75 cm³ zu einem Liter Wasser als Trogfüllung verwendet. Temperatur 20° C, Schubgeschwindigkeit 1 mm/sec. Eichzacke 11 dyn/cm. Haltezeiten je 20 sec

[4]) Saraswat H. C. und A. Kalyanasundaram, Kolloid-Z. **127**, 129 (1952); s. auch Saraswat und A. Singh, Kolloid-Z. **123**, 100 (1951).

Eine Diskussion der Schleifen im einzelnen wird erfolgen, sobald die Apparatur für Aufnahmen mit möglichst weit variierbarem Laufgeschwindigkeitsbereich des Barrens umgebaut worden ist.

Zusammenfassung:

Mit einer registrierenden Langmuir-Waage wurde bei Spreitung von hochpolymeren Substanzen festgestellt, daß diese bei periodischer Be- und Entlastung zum Teil dasselbe Verhalten wie Eiweißschichten nach Dervichian zeigen. Damit wird die Untersuchung des Hysterese-Phänomens bei hochpolymeren Monoschichten an definiert variierbaren Substanzen verfolgbar. Zugleich verspricht das Experimentieren mit anderen zeitabhängigen Oberflächen-Filmen durch die Möglichkeit, definierte Verformungsprogramme vorschreiben zu können, die Gewinnung von Abschätzungen über Verdampfungsgeschwindigkeiten bzw. Einstellgeschwindigkeiten von Grenzflächengleichgewichten.

Der Bau der Filmwaage wurde in dankenswerter Weise ermöglicht durch Unterstützung seitens der Firma Henckel u. Co., Düsseldorf, und durch Mittel aus dem ERP-Fonds.

Tagungsberichte

Hauptversammlung der Deutschen Keramischen Gesellschaft e. V. in Goslar vom 23.–27. 9. 1952

Von E. Gruner (Mettlach/Saar) (Eingegangen am 10. Oktober 1952)

Die diesjährige Hauptversammlung der DKG bot, hervorragend organisiert, in einem umfassenden gesellschaftlichen Rahmen eine Reihe von Besichtigungen, vor allem von Harzer Bergbaubetrieben und Werken der Ziegelei-, Ton-, Glas- und Zellstoff-Papier-Industrie. Aus den etwa 12, die technische, wissenschaftliche und Kunst-Keramik betreffenden Vorträgen seien hier diejenigen zur Besprechung ausgewählt, die kolloidchemisches Interesse beanspruchen.

Hedvall, J. A.-Göteborg. **Trockensinterung und Oberflächenaktivität.**

Die Trockensinterung, das Zusammenbacken von Pulvern ohne Mitwirkung von Schmelzen, ist in erster Linie abhängig von der Möglichkeit der Partikelbeweglichkeit bzw. des Partikelaustausches und ist damit mit Rekristallisation, Verbindungsbildung oder Bildung fester Lösungen eng verwandt. Den Materialtransport besorgen nicht nur Ionen oder ungeladene Teilchen, sondern auch ganze Partikelkomplexe. Diffusionserleichternde Faktoren sind deshalb meist auch sinterungsfördernd. Da der Partikelaustausch an der Oberfläche der festen Teilchen erfolgt, sind die Verhältnisse an deren Oberfläche von ausschlaggebender Bedeutung. Denn diese sind nicht nur die Berührungsstellen der reagierenden festen Phasen, sondern eben an diesen Oberflächen sind die den Feinbau bedingenden Teilchen weniger stark abgesättigt als im Innern eines Gitters, also reaktionsaktiver. Jede Art von Gitterstörungen, selbst die im Innern eines Gitters, fördert die Oberflächenaktivität, Teilchenbeweglichkeit und damit den Sinterungsvorgang. Insbesondere gilt dies für die irreversiblen, d. h. einem Gleichgewicht nicht entsprechenden Gitterstörungen, die sowohl strukturell als auch energetisch sein können. Derartige Störungen können ursprünglich sein oder auch künstlich hervorgerufen werden, z. B. durch kristallographische Umwandlungen, Auflösung fremder Partikel (auch Gase), mechanische Beanspruchung usw. Aus diesem Grunde sind auch Untersuchungen über Art und Weg der Partikelwanderung von ausschlaggebender Bedeutung für die Kenntnis des Sinterungsverlaufes. Hier ist neben anderen Methoden vor allem die Hahnsche Emaniermethode zu nennen, und es scheint, als ob mit Hilfe solcher Methoden Art und Rolle der Fehlstrukturen nicht nur quantitativ zu erfassen sind, sondern daß auch der Diffusionsvorgang in zwei verschiedene Prozesse aufgeteilt werden kann, nämlich in die Oberflächenwanderung und in die Gitterdiffusion. Die Bemühungen, nicht nur die Tatsache der Reaktion zweier Stoffe im festen Zustande festzustellen, sondern zu erforschen, wie diese Prozesse verlaufen, wird in Zukunft metallurgische und keramische Vorgänge weitgehend beeinflussen.

Andreasen, A. H.-Kopenhagen. **Ein Vergleich zwischen verschiedenen Verfahren zur Bestimmung spezifischer Oberflächen.**

Es wurde der Versuch gemacht, die Resultate dreier bekannter Methoden der Bestimmung der spezifischen Oberfläche miteinander zu vergleichen. Als Arbeitsmethoden wurden angewandt:
1. Bestimmung der Feinheitskennlinie mittels der sehr gut durchgearbeiteten Sedimentations- bzw. Pipettanalyse (Andreasen). — 2. Messung des Widerstandes, der von einer Schicht bestimmter Höhe gegen strömende Luft geleistet wird (Blaine). — 3. Die als BET-Methode (Brunnauer, Emmet, Teller) bekannte Methode der Messung der Adsorption von Gasen (z. B. N_2) an fein-

teilige Stoffe im Hochvakuum bei tiefen Temperaturen).

Trotzdem die drei Methoden z.T. verschiedene Voraussetzungen haben, die BET-Methode z. B. die innere Oberfläche mit einschließt, sind ihre Zahlenwerte doch relativ gut übereinstimmend. Bei mittleren Korngrößen betragen die Streuungen nur 10—20%.

In der Diskussion wurde noch die Stearinsäure-Methode erwähnt, die von amerikanischer Seite als Vereinfachung der BET-Methode empfohlen wird, jedoch erhält man mit ihr nur Annäherungswerte. Auch die Methode der Bestimmung der Benetzungswärme liefert abweichende Ergebnisse, weil die Lösungswärme die erstere oftmals überlagert und weil Struktur, Aktivität und Größe der Oberfläche ebenfalls das Resultat beeinflussen.

Andreasen, A. H. und P. W. Berg-Kopenhagen. **Einfluß der feineren bzw. gröberen Anteile des Tones auf seine Eigenschaften im ungebrannten Zustande.** (Vorgetragen von P. W. Berg).

Das mit Kaolinen und Tonen schon manchmal bearbeitete Problem wurde vom Vortragenden an sauber definierten Korngrößefraktionen von englischen Ball clays erneut bearbeitet. Obgleich es wahrscheinlich kaum möglich ist, scharfe Korngrößefraktionen in betrieblichem Maßstabe herzustellen, sind solche Untersuchungen doch sehr wichtig, gestatten sie doch einen Einblick in die Verhältnisse und die Eigenschaften keramischer Massen, bei denen die Wirkung vielerlei Faktoren die Gesamteigenschaften bestimmt. Es zeigte sich erneut, daß der feineren Fraktion gegenüber der gröberen die folgenden Eigenschaften zukommen: Höherer Glühverlust, geringere HCl-Löslichkeit, geringere Trockenschwindung (bei gleichem Wassergehalt der Fraktionen), größere Trockenfestigkeit, größere Wasseraufnahmefähigkeit, höhere Plastizität.

Hofmann, U.-Darmstadt. **Über die Thixotropie bei Tonen.**

Nach einem Überblick über die hauptsächlichsten Verfahren und Meßmethoden der Thixotropie (Freundlich: Messung der Erstarrungszeit; Braune-Peter-Richter: Abreißfestigkeit während der Versteifung; Winkler-Correns: Verhältnis Flüssigkeit/Feststoff; Rotationsviskosimetrie) bespricht der Vortragende die Möglichkeit, zwischen den beiden, einander gegenüberstehenden Theorien der Thixotropie zu entscheiden, nämlich zwischen der Theorie der Gleichgewichtseinstellung zwischen Flüssigkeit und Festteilchen vermittels weitreichender anziehender und abstoßender Kräfte und der Theorie der mechanischen Gerüstbildung. Versuche, den Zustand der Gerüstbildung zu stabilisieren, scheinen die letztere Theorie zu bestätigen. Das wässrige thixotrope Gel wird zu diesem Zwecke eingefroren und das Eis im Hochvakuum absublimiert, wobei das Gerüst weitgehend erhalten bleibt. Die Festigkeiten, die die isolierten Gerüste zeigen, erstaunen einigermaßen. So beträgt z. B. die Belastbarkeit des K-Kaolin-Gerüstes etwa 160 g/cm² und die von Na-Bentonit etwa 25 g/cm². Dagegen zerbrechen Halloysit-Gerüste bereits bei geringer Erschütterung, was vielleicht auf die stäbchenförmige Teilchengestalt des Halloysites zurückzuführen ist gegenüber der blättchenförmigen von Kaolin und Bentonit. Die Festigkeit, mit der die Flüssigkeitshülle um die Festteilchen haftet, hat anscheinend auch für die Haftfestigkeit der Festteilchen aneinander besondere Bedeutung, denn je fester die Flüssigkeitshülle ist, desto fester haften auch die Teilchen, was die Gegenüberstellung von Sand und Kaolin beweist. (Über den Nachweis der Gerüststruktur und ihrer mechanischen Festigkeit vgl. A. Weiss, R. Fahn, U. Hofmann; Die Naturwissenschaften **39**, 351/2, 1952).

Schüffler J.,-Düsseldorf-Heerdt. **Aufgabe des Planers und Konstrukteurs zur Silikosebekämpfung.**

Anhand von Lichtbildern einer alten und einer neuen Quarzit-Zerkleinerungsanlage werden Richtlinien zur Silikosebekämpfung bei der Errichtung von Neuanlagen gegeben. Jeder einzelne Silikosefall müßte für Konstrukteur und Betriebsleitung ein Ansporn sein, die Möglichkeiten von Silikose-Erkrankungen derart zu verringern, daß diese bald der Vergangenheit angehören sollten.

Dietzel A.,-Würzburg. **Die Transparenz von Porzellan in Abhängigkeit von der Quarzsorte.**

Versuche haben ergeben, daß bei sonst gleichen Bedingungen nordischer Quarz die höchste Transparenz ergibt, Quarzsande die niedrigste. Quarze aus Pegmatiten liegen in der Mitte. Die Gründe hierfür sind in der Feinstruktur der Quarzsorten zu suchen. Nordischer Quarz besitzt eine ausgeprägte Mosaikstruktur, ist also stark gittergestört. Das bedingt hohe Umwandlungs- und Lösungsgeschwindigkeit und somit starke Transparenz. Dagegen sind Quarzsande weitgehend frei von Gitterstörungen, zeigen also geringere Umwandlungs- und Auflösungstendenz, also schlechtere Transparenz. Den Ausführungen von J. A. Hedvall (s. oben) ist hier sogleich ein praktisches Beispiel gefolgt. Wie zu erwarten war, ergab sich in der Diskussion, daß auch die übrigen Bestandteile der Porzellanmassen und die Arbeitsbedingungen weitgehenden Einfluß auf die Transparenz haben werden, und somit ist mit dieser Arbeit ein Grundstein gelegt für eine wirklich systematische wissenschaftliche Bearbeitung dieses so wichtigen Problems.

Bericht über die 2. Rheologen-Tagung in Berlin vom 24.—27. 9. 1952

Von R. Auerbach (Berlin NW 87)

(Eingegangen am 1. November 1952)

Vor etwa 30 Jahren arbeitete der Berichterstatter in Wolfgang Ostwalds Laboratorium in Leipzig. Es entstanden die ersten Arbeiten über „Strukturviskosität". Als wir damals die Resultate einem namhaften Hydrodynamiker vorlegten, erhielten wir die Antwort: „Es ist unmöglich, daß eine dünnflüssige Lösung nicht dem Newtonschen Gesetz gehorcht." Es war daher auch die Kolloidchemie und nicht die Hydrodynamik, welche in der Folgezeit den Anstoß zu einer neuen Disziplin — der Rheologie — gab.

Heute — und das kam auf der Tagung wiederholt zum Ausdruck — erscheint uns die Newton'sche Gleichung nur noch als eine mehr oder weniger abstrakte Grenzbeziehung. An ihre Stelle kann die Nuttingsche Gleichung (J. E. Caffyn) treten, wobei Viskosität bzw. Geschwindigkeitsgefälle durch kompliziertere Funktionen ersetzt sind.— Die formal einfachste Formulierung des viskoelastischen Verhaltens mittels Elastizität und Relaxation (B. Gross) verzichtet zunächst auf eine molekularphysikalische Interpretation der Erscheinung.— Für feste Stoffe kann man als innere Reibung die durch Wärmetransport bedingte „thermische" Dämpfung ansprechen (M. Päsler), welche als Maximum über der Frequenz

zwischen den Grenzwerten adiabatisch ($\nu = \infty$) und isotherm ($\nu = 0$) restiert, wenn die äußere Behinderung von Schwingungen durch Arbeiten im Vakuum eliminiert ist. — Das Gebiet mittlerer Relaxationszeiten kann man statistisch durch Spannungssprünge darstellen, deren Eintreffen von der Vorgeschichte, d. h., den schon früher erfolgten Spannungsänderungen abhängt (J. Kubát). Man erhält eine Zeitfunktion, welche als Grenzwert für kleine Relaxationszeiten die Maxwellsche Beziehung und als Grenze für große Relaxationszeiten die bekannte lineare Funktion zwischen Spannung und dem Logarithmus der Zeit ergibt. — Von Wo. Ostwalds Einfluß der „mechanischen Vorgeschichte" führt ein Weg bis zu den „rheologischen Verteilungsfunktionen" (B. Gross), in welchen eine Kombination der Kriechkurve mit der Erschlaffungskurve erfolgt, wobei durch Überlagerung der Funktionen verschiedene Deformations-Zeit-Beziehungen abgeleitet werden, von ideal elastischen und rein viskosen Systemen angefangen, bis zu solchen mit „Gedächtnis".

Außer diesen Vorträgen zur allgemeinen Rheologie wurden auch speziellere Themen behandelt. Die thixotropen Erscheinungen lassen sich in das Gesamtschema rheologischer Möglichkeiten eingliedern, wenn man den Dispersitätsgrad der dispersen Phase neben der Fließeigenschaft des Dispersionsmittels als Parameter einführt (J. Pryce-Jones). — Umgekehrt eröffnet die Diagnose der Strukturviskosität makromolekularer Lösungen (Zellulose in Butylacetat) weitere Möglichkeiten zu einer absoluten viskosimetrischen Molekulargewichtsbestimmung solcher Systeme (K. Edelmann). — Mechanische Schwingungen (100 Hz) verringern die innere Reibung thixotroper Systeme. Sie setzen auch die äußere Reibung disperser Systeme auf ihrer Unterlage herab und geben damit Anlaß zu entsprechenden Fließbewegungen und Klassierungsvorgängen (R. Auerbach).

Die Vorträge auf dem Gebiete der angewandten Rheologie bezogen sich auf das Anstrichgebiet (G., Zeidler), auf Schmiermittelreibung (S. v. Schiessl) wobei mittels einer optischen Interferenzanalyse des Abreißvorganges zweier Metallplatten auf eine haftende Ölschicht in der Größenordnung von μ geschlossen wurde. Sie leiten über zu den Vorträgen rein methodischen Inhaltes, die sich auf Meßmethoden an flüssigen und konsistenten Stoffen (Schwaben/Umstätter, Höppler, Göttner/Schultze), auf röntgenographische Bestimmung von Verformungsvorgängen an Metallen (O. Vaupel) und auf Dehnungsmessungen an festen Stoffen durch elektrische Widerstandsänderung eines aufgebrachten Meßstreifens (H. H. Emschermann) beziehen.

Die Tagung unter der Leitung von Ubbelohde und Umstätter wurde durch einen Begrüßungsabend am 24. 9. 1952 im Parkhotel in Dahlem eingeleitet und endete mit einer Mitgliederversammlung am 27. 9. 52 im Materialprüfungsamt, wo auch die Vorträge stattfanden. Insgesamt hat sie gezeigt, daß die Rheologie, ähnlich wie die Kolloidchemie, zu einer neuen und produktiven Querverbindung verschiedenster Disziplinen führt, die von der theoretischen Physik bis zur Nylonfaser und von der Physiologie bis zur Geologie reicht. Ihre Vertreter sprechen daher vorläufig noch eine recht verschiedene Sprache.

Berichtigung

Über den Mechanismus der aggregierenden Wirkung von Mehl oder Stärke auf das disperse System Rotschlamm in Aluminatlösung

Von I. Dvornik und E. Herrmann (Zagreb)

Kolloid-Z. **128**, 75 (1952)

Auf Seite 76 wurden die Pfeile in der Tabelle 1 waagrecht statt senkrecht eingesetzt, richtig muß es sein:

Tabelle 1

Das Verhalten des Rotschlamms in Abhängigkeit von der Konzentration der Aluminatlösung

Zunahme der Elektrolytkonzentration ↑

Zunahme des Dispersitätsgrades ↑

175—250 g Al_2O_3/l (und mehr) → Stark solvatisiertes System. Rotschlamm und Dispersionsmittel besitzen eine zusammenhängende „Struktur". Geringe Neigung zur Aggregierung.

150—175 g Al_2O_3/l → Beginnende Aggregierungstendenz. Als Vorstufe der Aggregierung tritt „Schwarmbildung" auf. Ansteigen der scheinbaren relativen Viskosität ($\eta_r e_l$) (7).

10—150 g Al_2O_3/l → Mit fallender Konzentration dauernde Zunahme der Aggregierbarkeit. Der Schlamm besitzt die Eigenschaften eines Suspensoidgels.

5—10 g Al_2O_3/l → Maximum der Größe der Aggregate, Minimum des Sedimentvolumens, Minimum der Solvatation.

Abnahme d. Dispersitätsgr. ↓

1,6—5,0 g Al_2O_3/l → Beginnende Dispergierung der Aggregate.

1,5—2,2 g Al_2O_3/l → Anfangseffekt der Peptisation.

0,6—1,4 g Al_2O_3/l → Haupteffekt der Peptisation.

Abnahme der Elektrolytkonzentration ↓

Bücherbesprechungen

Teilchengewichtsbestimmung organischer Verbindungen mit Hilfe der Dialysenmethode. Von H. Spandau - Braunschweig. 86 Seiten mit 14 Abb. (Weinheim/Bergstr. 1951, Verlag Chemie). Preis: brosch. DM 12.20.

Der Autor behandelt in der vorliegenden Schrift unter Heranziehen seiner eigenen umfangreichen experimentellen Unterlagen die Frage nach den Zusammenhängen zwischen Diffusion sowie Dialyse und Molekulargewicht speziell organischer Verbindungen. In einer kurzen und kritischen Übersicht über ältere Messungen der Diffusionskonstanten, D, organischer Verbindungen in verschiedenen Lösungsmitteln wird insbesondere untersucht, inwieweit man von einer Konstanz der Produkte $D\sqrt{M}$ und $D\eta$ sprechen kann, die Kernfrage der hier erörterten Molgewichtsbestimmung. Es ergibt sich, daß sich keine allgemein gültigen Gesetzmäßigkeiten erkennen lassen, obwohl das vorliegende Zahlenmaterial außerordentlich umfangreich ist.

Unter besonderer Berücksichtigung der Assoziation und Solvatation (über erstere wird in einem besonderen Abschnitt ein ausgezeichneter Überblick gegeben) werden Dialysekonstanten, λ, einer großen Anzahl organischer Verbindungen in Wasser, Alkohol und Dioxan bestimmt. Die Ausführung der Dialyse (Apparatur, Membran, Einfluß von Verdampfung und Osmose) wird eingehend erörtert. — Es zeigt sich zunächst, daß die Verhältnisse denen bei der Diffusion entsprechen. Das Produkt aus Dialysekonstante und Molgewicht, $\lambda\sqrt{M}$, ist nicht konstant. Der Einwand, daß ein solcher Zusammenhang überhaupt nicht gefordert werden kann, wird von dem Autor abgelehnt, der die Unstimmigkeiten auf Assoziation, Solvatation oder Dissoziation zurückführen möchte. Zunächst zeigt er am Beispiel von 13 organischen Säuren, daß zwischen dem Dissoziationsgrad und dem Produkt $\lambda\sqrt{M}$ eine Symbasie besteht; je größer der Dissoziationsgrad, umso größer auch $\lambda\sqrt{M}$. Ob bei den Nichtelektrolyten Solvatation oder Assoziation bzw. beide Erscheinungen eine Rolle spielen, kann aus Bestimmungen der Dialysekonstanten allein nicht gefolgert werden. Doch nimmt der Autor an, daß man bei Konzentrationen unter $5 \cdot 10^{-2}$ molar in wässriger Lösung keine Assoziation mehr anzunehmen braucht und dann alle Unstimmigkeiten auf eine Solvatation zurückführen darf. Bei Wasser als Lösungsmittel mag diese Annahme auch zutreffen. Die Berechnung der Hydrathülle, also der Solvatation, erfolgt nun unter Annahme, daß die Konstante, K, in $\lambda\sqrt{M}=K$ für nicht solvatisierte Verbindungen 10,25 beträgt, so daß man in anderen Fällen unter Zugrundelegen dieser Konstanten mit Hilfe der gemessenen Dialysekonstanten das Teilchengewicht (Molekül + Solvathülle) berechnen kann. Die erhaltenen Ergebnisse werden ausführlichst diskutiert. Der Autor kommt zu dem Ergebnis, daß die Dialysemethode zur Bestimmung von Molekulargewichten organischer Verbindungen bei kritischer Berücksichtigung der von ihm aufgezeichneten Zusammenhänge sehr wohl geeignet ist.

Das außerordentlich klar geschriebene Buch gibt einen ausgezeichneten Einblick in das Arbeitsgebiet des Autors und vermittelt eine sehr gute Zusammenfassung unserer Kenntnisse über den gelösten Zustand, speziell organischer Verbindungen. Scheele (Hannover)

Vom Wasser. Ein Jahrbuch für Wasserchemie und Wasserreinigungstechnik, XVIII. 1950/51. Herausgegeben v. d. Fachgr. Wasserchemie i. d. G. d. Ch. (Dr. Ing. W. Husman) 430 Seiten mit 81 Tab. und 163 Abb. (Weinheim/Bergstr. 1951, Verlag Chemie).

Der Inhalt dieses Bandes umfaßt 27 Originalabhandlungen. Zunächst behandeln W. Fresenius und W. Müller Fragen der Heilwässernomenklatur und der Veränderlichkeit von Mineralquellen. Die nächsten Arbeiten (Rößler, Ebeling, Höll) sind Grundwasserproblemen, vier weitere (Scheuring-Stetter, Begenrieder, Liebmann) biologischen Fragen gewidmet, die heute, wo die Verunreinigung unserer Oberflächenwasser in erschreckendem Maße zunimmt, besonderem Interesse begegnen dürften. Ebenfalls mit der Beschaffenheit von Oberflächenwasser hängen Arbeiten von Lüneburg und Iwanowsky zusammen; Jung behandelt die neueste techn. Entwicklung des Belebtschlammverfahrens. Czensny vergleicht Sauerstoffzehrung und Permanganatverbrauch. J. Müller untersucht die Schutzschichtbildung auf Blei; Kroke berichtet über Chlorung und Probleme des Chlornachweises. 9 weitere Arbeiten (List, Wickert u. Mitarbeiter Leick, Lüneburg) betreffen das weite und wichtige Gebiet der Untersuchung, Aufbereitung und Behandlung von Kesselspeisewässern. Über Akdolit, ein Entsäuerungsmaterial, berichtet Börner; für die Chemikalienbemessung bei der Wasser- und Abwasseraufbereitung gibt Haase wertvolle Anregungen. Wegen der Mannigfaltigkeit der behandelten Sachgebiete, der Wichtigkeit der erörterten Einzelprobleme, der vorzüglichen Druckgestaltung und Ausstattung der einzelnen Arbeiten mit Zahlenangaben, Tabellen und Abbildungen darf auch dieser neue Band des bekannten Jahrbuches sicher sein, den Beifall aller an der Wasserbeschaffung, -aufbereitung, -behandlung und an Abwasserfragen interessierten Kreise zu finden.

Holluta (Karlsruhe)

Year Book of the Textile Institute and library catalogue. Nr 4. 1951-52 (Jahrbuch des Textilinstituts (in Manchester) mit Bücherkatalog. Nr. 4 1951-52) 338 Seiten. (Manchester 1951, The Textile Institute) Preis: 15 Schilling.

Das diesjährige Jahrbuch ist gegenüber seinen Vorgängern beträchtlich erweitert. Das Inhaltsverzeichnis umfaßt nicht weniger als 69 Positionen. Neu und von besonderem Interesse ist vor allem ein Verzeichnis von über 150 Textil-Filmen mit Inhaltsangaben und Bezugsnachweisen sowie das mehr als 2000 Werke umfassende Bücherverzeichnis der Institutsbibliothek. Eine Übersicht über neuere wichtige Bücher auf dem Textilgebiet, allerdings ausschließlich solche englischer Sprache, ist nach Sachgebieten unterteilt mit besonderer Berücksichtigung der zur Einführung geeigneten Literatur. Ein Verzeichnis der Textilorganisationen im englischen Sprachbereich wird vielseitigem Interesse begegnen. Etwa ein Zehntel des Buchumfangs ist Fragen der Ausbildung des Nachwuchses gewidmet. U. a. findet man ein Verzeichnis der englischen Schulen und Schularten (mit jeweiligen Lehrfächern) auf dem Textilgebiet. Sehr ausführlich behandelt werden Examensfragen (wörtliche Angabe der Aufgabentexte). Das Buch ist also nicht nur für die Spezialisten der Textilerzeugung sondern ebenso für Verleger, Bibliotheken und insbesondere Textilfachschulen von besonderem Interesse.

Sippel (Freiburg i. Br.)

Übungen zur Stoffwechselphysiologie der Pflanzen. Von K. Paech-Tübingen und W. Simonis,-Hannover. XI, 252 S. mit 39 Abb. (Berlin 1952, Springer-Verlag) Preis: geb. DM 24,—.

Von der „Pflanzenphysiologischen Praktika", deren Bände II (Zell- und Gewebephysiologie) und IV (Wachstums- und Entwicklungsphysiologie) bereits vor einiger Zeit erschienen sind, wird nun auch Band I vorgelegt. Die Verff. machen damit die Erfahrungen einer mehrjährigen gemeinsamen Arbeit im Hochschulunterricht einem weiteren Kreise zugänglich, was besonders deshalb begrüßt werden wird, weil auf dem Gebiet der pflanzlichen Biochemie eine ausführlichere Arbeitsanleitung bisher gefehlt hat. Neben der Biochemie der C- und N-Verbindungen wird auch der Mineralsalz- und Wasserhaushalt behandelt, letzterer mit Einschluß der osmotischen Vorgänge und Quellungserscheinungen, also unter Abweichen von der sonst oft üblichen Stoffgliederung. In diesem Bereich überschreitet der behandelte Stoff nicht den Rahmen des auch anderwärts Gebotenen. Der apparative Bedarf ist betont gering gehalten, ein für viele Institute sehr wichtiger Gesichtspunkt. Dies mag auch der Grund dafür sein, daß die Verwendung von Mikroorganismen, deren Stoffwechselvorgänge zwar sehr aufschlußreich, aber nur mit einigem Spezialaufwand zu verfolgen sind, zu Gunsten derjenigen höherer Pflanzen zurücktritt. Daß sich das neue Praktikum in Interessentenkreisen bestens einführen wird, kann sicher vorausgesagt werden, zumal die in allen Teilen kenntliche praktische Bewährung der gegebenen Vorschriften ein Vertrauen erweckt, wie es in gleichem Maße nicht in allen ähnlichen Fällen vorausgesetzt werden kann.

A. Pirson (Marburg/Lahn)

Referate

II. Chemie und Mineralogie

a) Physikalische Chemie

Sollner, K. und H. P. Gregor-Minnesota, **Die Elektrochemie von semipermeablen Protamin-Kollodium-Membranen. III. Der elektrische Widerstand einiger Typen von semipermeablen Protamin-Kollodium-Membranen in verschiedenen Elektrolytlösungen.** (J. Coll. Scie. **7**, 37, 1952). (15 S.)

Die Einstellung eines konstanten elektrischen Widerstandes von P-K-Membranen in Elektrolytlösungen erfordert eine Zeit von 15 Minuten bis zu mehreren Stunden. Die Gleichgewichtswiderstände wurden gemessen und tabelliert. Der Einfluß des Elektrolyten auf den Widerstand und die Zeitdauer seiner Einstellung ähnelt den Verhältnissen bei oxydierten Kollodiummembranen. Die beobachteten Erscheinungen werden nach der Theorie der "fixed charges" diskutiert. H. Corte (Mannheim)

IV. Grenzflächenforschung

a) Adsorption, Chromatographie

Hesse, G., I. Daniel und G. Wohlleben-Freiburg i. Br., **Aluminiumoxyde für die chromatographische Analyse und Versuche zu ihrer Standardisierung.** (Angew. Chem. **64**, 103, 1952). (4 S.)

Verff. geben Methoden zur Kennzeichnung der wesentlichen Eigenschaften von chromatographischen Adsorptionsmitteln (Filtriergeschwindigkeit, Aktivitätsstufe, Austauschaktivität bzw. -zahl) an. 3 Arten von Aluminiumoxyd, „Alkalisch", „Alkalifrei" bzw. „Sauer" (Hersteller: Firma Woelm, Eschwege) mit konstanten Eigenschaften (Kennzahlen) wurden entwickelt.

R. Schäff (Frankfurt/M.)

b) Oberflächeneigenschaften

Zehender, E.-Stuttgart, **Ein Interferenzverfahren zur Untersuchung rauher Oberflächen.** (Z. VDI **94**, 456, 1952). ($2^1/_2$ S.)

Oberflächenrauhigkeiten größer als 1 μ können mit dem Interferenzmikroskop nicht mehr ausgemessen werden. Das Abdruckfilm-Immersionsverfahren kann auf beliebig rauhe Oberflächen angewendet werden. Unter dem Mikroskop liegt hierbei nicht mehr die Probe selbst, sondern nur ein Abdruckfilm. Die physikalischen Grundlagen und die Durchführung dieses Verfahrens werden näher beschrieben, und an einigen Beispielen wird die Anwendbarkeit gezeigt. F. Peters (Hagen)

Schellinger, A. K.-College Park, Md., **Oberflächenenergie fester Körper und deren kalorimetrische Bestimmung; Oberflächenenergie-Beziehungen einiger Mineralien.** (Mining Engineering April **1952**, 369). (6 S.)

Die Übertragung der Begriffe „Oberflächenspannung" und „Oberflächenenergie" von den Grenzflächensystemen flüssig/gasförmig auf solche fest/gasförmig bedingte den Versuch einer experimentellen Bestimmung der Oberflächenenergie fester Stoffe. Verf. unternimmt es, ein Mühlen-Kalorimeter ("grinding calorimeter") zu konstruieren, mit dessen Hilfe die Oberflächenenergie bei der CO_2-Adsorption einiger Minerale bei deren Zerkleinerung in einer Kugelmühle bestimmt wird. Folgende Werte (in erg/cm^2) ergaben sich: Quarz 107000, Pyrit 60000, Calcit 32400, Steinsalz 26100. Die Werte gehen parallel den Härtegraden dieser Mineralien nach Mohs.

E. Gruner (Mettlach/Saar)

Burcik, E. J. und C. R. Vaughn-Norman, Oklahoma, **Der Einfluß des p_H auf die Geschwindigkeit der Oberflächenspannungserniedrigung.** (J. Coll. Scie. **6**, 522, 1951). (5 S.)

Nach der Methode der schwingenden Flüssigkeitsstrahlen wurde die zeitliche Änderung der Oberflächenspannung (Osp.) einer wässerigen Lösung von drei oberflächenaktiven Substanzen bei verschiedenen p_H-Werten untersucht. Die Osp. einer 0,005-n-Natriummyristatlösung (hydrolysierend, anionenaktiv) sinkt rascher bei steigendem p_H; die Osp. einer 0,01-n-Dodecylammoniumhydrochloridlösung (hydrolysierend, kationenaktiv) sinkt langsamer bei steigendem p_H; die Osp. einer 0,005-n-Natriumdodecylsulfatlösung (nicht hydrolysierend) sinkt unabhängig vom p_H. Die Interpretation geht aus von der Bildung von Assoziaten zwischen den (durch Dissoziation entstehenden) langkettigen Ionen und den (durch Hydrolyse entstehenden) freien Säure- bzw. Basenmolekülen, ein Effekt, der im dritten genannten Fall nicht auftreten kann.

H. Corte (Mannheim)

Bartell, F. E. und B. R. Ray-Ann Arbor, Michigan, **Benetzungseigenschaften von Zellulosederivaten. I. Randwinkel von Wasser und organischen Flüssigkeiten.** (J. Am. Chem. Soc. **74**, 778, 1952). (5 S.)

Die Hydrophobie von Zellulosederivaten (gemessen an dem Randwinkel mit Wasser) nimmt für verschiedene Substituenten in folgender Reihenfolge zu: For-

myl-, Acetyl-, -phthalat, Äthoxy-, Nitro-, Propionyl- und Benzoyl-. Bei Acetaten steigt die Hydrophobie mit dem Essigsäuregehalt, bei Fettsäureestern mit der Kettenlänge der Fettsäure. Einige organische Flüssigkeiten mit großer Oberflächenspannung bildeten ebenfalls definierte Randwinkel. Sowohl die Zugfestigkeit als auch die Dichte der Materialien steigen linear mit dem Kosinus des Randwinkels gegen Wasser.

H. Corte (Mannheim)

V. Spezielle kolloide Systeme

a) Sole und Gele

Wunsch, G.-Karlsruhe, **Über Schwermetallpektinate.** (Makromolek. Chem. 8, 124, 1952) ($9^1/_4$ S.)

An Schwermetallpektinaten und -Pektaten (Fe, Ag, Zn, Cd, Co, Ni, Cu, Pb, Hg, Cr, Mn) weist Verf. nach, daß beim Fällen von wässrigen Pektin- bzw. Na-Pektatlösungen mit Metallsalzlösungen echte Salzbildung zwischen der Polygalakturonsäure und dem Metallkation und nicht nur Ausflockung durch den Elektrolytzusatz auftritt. Völlig verestertes Pektin gibt mit Metallsalzen keine Niederschläge. Die Löslichkeit der Schwermetallpektinate in Wasser, verdünnten Mineralsäuren, heißer konz. Ammoniaklösung bzw. Oxal-, Wein- und Zitronensäure, sowie ihr Verhalten bei H_2S-Einwirkung (Bildung der Metallsulfide) wurden untersucht.

R. Schäff (Frankfurt/M.)

b) Typische Eigenschaften von Solen und Gelen

Weiser H. B. und P. Merrifield, **Der Begriff des kritischen Zeta-Potentials für hydrophobe Sole. I.** (J. Phys. Coll. Chem. **54**, 990, 1950). ($8^1/_4$ S.)

Die miteinander nicht vereinbaren Resultate früherer Bearbeiter konnten nicht beweisen, daß das gemäß der Helmholtz-Smoluchowskischen Gleichung berechnete Zeta-Potential tatsächlich der kritische, stabilisierende Faktor für monodisperse, lyophobe Kolloide ist; es muß angenommen werden, daß es sich dort nicht um monodisperse, sondern um Sole polydispersen Charakters gehandelt hat. Verff. gelingt bei Gold- und Selen-Solen mittels Experimenten an bewegten Grenzschichten der Nachweis der oben genannten Beziehung.

W. Wittelsbach (Karlsruhe)

Weiss, A., R. Fahn und U. Hofmann-Darmstadt, **Nachweis der Gerüststruktur in thixotropen Gelen.** (Naturwiss. **39**, 351, 1952). (2 S.)

Die von Hofmann (Kolloid-Z. **125**, 86, 1952) erörterte Gerüststruktur wird durch Absublimieren der Flüssigkeit im Hochvakuum aus dem thixotrop versteiften, gefrorenen Gel nachgewiesen. Nach Flüssigkeitsentzug ist das Volumen des ausgetrockneten Gerüsts nahezu gleich dem des feuchten Gels, wie bei direkter Berührung der Teilchen gefordert werden muß. Die ausgetrockneten Gerüste zeigen beträchtliche Festigkeit und erstaunliche Elastizität. Mitgeteilte Messungen betreffen Gele von Na-Bentonit, K- und Ca-Kaolin in Wasser und Benzol, sowie Halloysitgele.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

VI. Hochpolymere Stoffe

a) Holz, Zellulose (stoffkundlich)

Stawitz, J., **Kolloidchemische Eigenschaften der wasserlöslichen Methylzellulosen.** (Melliand Textilber. **33**, 737, 1952; vergl. **33**, 623, 1952). (2 S.)

Überblick über die Literatur (ausführl. Literaturverzeichnis). Im Gegensatz zu normalen kolloiden Lösungen, bei welchen die Viskosität mit steigender Temperatur abnimmt, geht sie im Fall der wässrigen Lösungen von Methylzellulose durch ein Minimum (zwischen 40 und 50°) und nimmt bei weiterer Erhöhung der Temperatur wieder stark zu bis zu einem Maximalwert, der etwa 20° C über dem Minimum liegt. Es bilden sich Assoziate bzw. ein Gel. Bei weiterer Temperaturerhöhung erfolgt Trennung in zwei Phasen bzw. Ausflockung. Der Verlauf der Viskosität mit der Temperatur ist reversibel. Für die rasche Herstellung einer Lösung ist die Benutzung des nicht lösenden, aber gut eindringenden heißen Wassers vorteilhaft mit anschließendem raschen Abkühlen. Die Viskosität wässriger Lösungen ist wenig p_H-, aber stark Anionen-empfindlich. — Die höhermolekularen Anteile sind auch die am stärksten methylierten.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

c) Leim, Gelatine und natürliche Klebstoffe

Schauenstein, E. und D. Stanke-Graz, **Die Ultraviolett-Adsorption von Sehnen-Kollagen. II.** (Makromolek. Chem. 8, 7, 1952). (14 S.)

(Teil I vgl. Makromolek. Chem. **5**, 262, 1951) Verff. untersuchten die Größe des Anteils, den die im Sehnenkollagen anwesenden chromophoren Aminosäuren selbst zur UV-Adsorption des menschlichen nativen Sehnenkollagen-Mikrotomschnitts beitragen. Die Untersuchungen über den fermentativen Abbau (Pepsin und Pankreatin) und die Druckhydrolyse mittels Salzsäure ergaben, daß die praktisch p_H-unabhängige Eigenadsorption der Aminosäuren nur sehr gering ist im Vergleich zur Gesamtadsorption im Gebiet zwischen 2500 und 4200 mm^{-1}. Die stark p_H-abhängige Adsorptions-Hauptkomponente wird auf über Wasserstoffbrücken verbundene Peptidgruppen zurückgeführt, die in der Keto- bzw. Enolform, je nach dem p_H-Wert des Quellungsmittels, vorliegen („Peptenol"-Chromophore). Diese Deutung wird durch das Auftreten analoger Adsorptionsbanden bei N-Methylazetamid bei den entsprechenden p_H-Werten gestützt. — Der Fermentabbau führt, wie die Auflösung in Kupriäthylendiamin, im wesentlichen nur zu einer Sprengung der Wasserstoffbrücken, während bei der Säurehydrolyse auch beträchtliche Proteolyse auftritt. Da Gelatine bereits die Phenylalanin-Feinstruktur zeigt, sind die Wasserstoffbrücken wesentlich stärker abgebaut als im nativen Sehnenkollagen.

R. Schäff (Frankfurt/M.)

d) Elastomere und Weichmacher

Herzog, R. und R. H. Burton, **Einfluß des Prüfstabes auf die Resultate des Zugversuches von vulkanisierten Weichmachern.** (Schweizer Archiv **18**, 177, 1952). ($12^1/_2$ S.)

Die Ergebnisse von Zug-Dehnungsprüfungen an Vulkanisaten sind normbedingt, da verschiedenen Größen und Formen der Prüfstäbe unterschiedliche Meßwerte zugeordnet sind.

L. Hock (Marburg/L.)

Vodra, V. H.-Wyandotte, Mich., **Sehr fein gefälltes Calciumcarbonat als „weißer Ruß".** (Rubber Age **36**, 507, 1952). ($7^1/_4$ S.)

An Hand von Übermikroskopphotos, Diagrammen, Kurven und Tabellen werden die wesentlichen Unterschiede in einigen Kennzahlen bei einerseits mit Ruß, andererseits mit Calciumcarbonat verarbeiteten Mischungen mit natürlichem bzw. synthetischem GR-S-Kautschuk festgestellt. Handelsübliche, entweder durch Feinmahlung von Kalkstein oder durch Fällung hergestellte Calciumcarbonatsorten weisen hinsichtlich Teilchengröße, chemischer Zusammensetzung und Farbton wesentlich größere Unterschiede auf als verschiedene Rußsorten.

Es kann daher niemals eine mit einer einzigen Calciumcarbonatsorte hergestellte Mischung allen Anforderungen derart vollkommen entsprechen wie eine mit einer einzigen Rußsorte hergestellte Mischung. Die Verwendung fein gefällten Calciumcarbonats erbringt Vorteile hinsichtlich Farbton, Materialkosten, prozentueller Dehnung, Zerreiß- und Biegefestigkeit der verarbeiteten Mischungen, Verwendung von Ruß dagegen höhere Elastizität, besseren Abriebwiderstand und niedrigeres Volumgewicht.

K. Steiner (Dachau)

Warner, R. R.-Wilmington, Delaware, E. I. du Pont de Nemours & Co., **Hypalon S-2, ein neues Elastomer.** (Rubber Age **71**, 205, 1952). (16 S.)

Hypalon S-2, ein chlorsulfoniertes Polythen mit 27,5% Cl und 1,5% S, 1,1 spez. Gewicht, ist ein weißes, schwammiges, etwas klebriges Produkt, das in Chlorkohlenwasserstoffen und aromatischen Kohlenwasserstoffen löslich, in Säuren, Alkoholen und aliphatischen Kohlenwasserstoffen dagegen unlöslich ist. Es ist beständig gegen Ozon und Witterungseinflüsse, abrieb- und hitzefest, wird selbst bei — 65° F nicht brüchig, nimmt wenig Wasser auf, benötigt zwecks Verstärkung keinen Rußzusatz, kann daher leicht gefärbt werden und ist biege- und bruchfest. Es kann mit Naturkautschuk, Neopren, Butylkautschuk, GR-S und Nitrilkautschuk vermischt werden und verleiht diesen Materialien erhöhte Widerstandsfähigkeit gegen Ozon, Abrieb, Hitze und Witterungseinflüsse sowie erhöhten Modulus und größere Härte. Hypalon S-2 ist vulkanisierbar und kann auch mit Füllmitteln und Weichmachern versetzt werden. Es ist mit der in der Kautschukindustrie üblichen Apparatur bearbeitbar. Bei der Herstellung technischer Fertigprodukte kann es sehr gut verwendet werden.

K. Steiner (Dachau)

Krieger, J. M. und S. H. Maron-Ohio, **Rheologie von synthetischem Latex. I. Prüfung einiger Strömungsgleichungen.** (J. Coll. Scie. **6**, 528, 1951). (11 S.)

Wässerige Dispersionen von Butadien-Styrol-Kopolymerisaten (1:1) wurden viskosimetrisch untersucht. Lösungen bis 25 Gew.-% verhalten sich entsprechend dem Newtonschen Gesetz, konzentriertere Lösungen folgen der Fließgleichung von Farrow, Lowe und Neale (J. Text. Inst. **19**, T 18, 1928), zeigen aber in keinem Fall das plastische Fließverhalten des Bingham-Körpers.

H. Corte (Mannheim)

e) Polyplaste, künstliche Klebstoffe, Weichmacher

Heering, H.-Berlin, **Kunststoffe in der Elektrotechnik.** (ETZ B **4**, 179, 1952). ($5^1/_2$ S.)

An Hand zahlreicher Beispiele wird das umfangreiche, alle Zweige der Elektrotechnik berührende Gebiet der Kunststoffe geschildert, und es wird gezeigt, wie die verschiedenen Kunststofftypen durch Polymerisation und Polykondensation entstehen. An praktischen Beispielen werden die auch für die Elekrotechnik wichtigen Unterschiede zwischen unvernetzten und vernetzten, zwischen thermoplastischen und härtbaren Kunststoffen besprochen.

F. Peters (Hagen)

Hoppe, P.-Leverkusen, **Neue Kunststoffe auf der Grundlage von Desmophen und Desmodur.** (Z.VDI **94**, 484, 1952). ($3^1/_2$ S.)

Nach dem von O. Bayer und seinen Mitarbeitern entwickelten Diisocyanat-Polyadditionsverfahren können hochmolekulare Verbindungen als Grundstoffe von Kunststoffen gewonnen und verarbeitet werden, die sich durch eine außerordentliche Variationsbreite auszeichnen. Die Kombinationsmöglichkeiten von auf diese Weise erhaltenen Polyestern (Desmophen) mit Diisocyanaten (Desmodur) sind sehr vielseitig. Diese beiden Stoffe ergeben in bestimmten Mischungsverhältnissen mit Füllstoffen, Farben, Beschleunigern, Wasser usw. eine Reihe von Kunststoffen, die als „Vulcollan" zu hochelastischen Kunststoffen, als Moltepren zu sehr leichten Schaumstoffen sowie als Streichmassen zum Imprägnieren von Geweben, als Kleber, Bindemittel und Lacke oder auch als Preßmassen verarbeitet werden können.

F. Peters (Hagen)

Staudinger, H.-Freiburg i. Br., **Zur Konstitutionsaufklärung makromolekularer Kunststoffe.** (Angew. Chem. **64**, 149, 1952). ($9^1/_2$ S.)

Besprechung der Besonderheiten der makromolekularen Chemie (Identifizierung, Reinigung und Konstitutionsaufklärung von Hochpolymeren, Molekülgestalt und Gestaltsänderung von Fadenmolekülen durch chemische Reaktionen) im Vergleich zur niedermolekularen organischen Chemie.

R. Schäff (Frankfurt/M.)

Batzer, H. und F. Wiloth-Freiburg i. Br., **Über substituierte Polyester. IV.** (Makromolek. Chem. **8**, 41, 1952). (31 S.)

An substituierten Polyestern aus α,α'-Dibutylsebazinsäure bzw. β,β'-Dibutylsebazinsäure und Hexandiol wurde die Beziehung zwischen Viskositätszahl und Molekulargewicht auf Grund von Endgruppen-, osmotischen Fällungstitrations- und Streulicht-Molekulargewichtsbestimmungen nachgeprüft. Dabei konnte die früher (Batzer, Makromol. Chem. **5**, 5, 1950) für nichtsubstituierte Polyester gezogene Folgerung auf einen gleichartigen und vor allem unverzweigten Aufbau auch auf substituierte Polyester ausgedehnt werden. Aus der Größe des Exponenten der Viskositätszahl-Molekulargewichtsbeziehung wird auf einen gestreckteren Aufbau der substituierten Polyester im Vergleich zu den im Polymerisationsgrad entsprechenden, nichtsubstituierten Polyestern geschlossen.

R. Schäff (Frankfurt/M.)

Hultzsch, K.-Wiesbaden-Biebrich, **Neuzeitliche Kunststoffe, ein Spiegelbild vielseitiger chemischer Aufbaumöglichkeiten.** (Kunststoffe **42**, 161, 1952). (4 S.)

Eine systematische Übersicht über die Vielheit der zum Aufbau von Kunststoffen zur Verfügung stehenden chemischen Prinzipien. In kurzen Abschnitten werden folgende Typen besprochen: Polyamide; Silicone; Polyurethane und Polyharnstoffe; thermoplastische und kautschukelastische Kunststoffe auf Grundlage reiner und modifizierter Polyester; ungesättigte Polyester; styrolisierte Alkydharze; Äthoxylinharze; Polyäthyleniminharze; Polyäther-Cykloacetale; Xylol-Formaldehyd-Harze; neue Anwendungsgebiete für Phenoplaste und Aminoplaste; Phenol-Azetylen-Harze und Reppe-Chemie.

L. Hock (Marburg/L.)

f) Besondere Eigenschaften von hochpolymeren Stoffen

Scholtan, W.-Elberfeld, **Molekulargewichtsbestimmung von Polyvinylpyrrolidon mittels der Ultrazentrifuge.** (Makromol. Chemie **7**, 209, 1952). (26 S.)

Von 13 verschiedenen, fraktionierten und unfraktionierten Präparaten von Polyvinylpyrrolidon (PVP; Kollidon) wurden die Molekulargewichte aus Sedimen-

tationsversuchen in der Ultrazentrifuge und Diffusionsversuchen bestimmt. Sie umfaßten einen Bereich von 12000 bis 3400000 (Gewichtsmittel). Der Vergleich mit den gleichfalls ermittelten Viskositätszahlen Z_η ergab unter Berücksichtigung weiterer Literaturangaben für den Molekulargewichtsbereich von 10000 bis 200000 die Beziehung $Z_\eta = 1{,}4 \cdot 10^{-5} . M^{0{,}70}$. Für höhere Werte von M wird der Exponent kleiner. Aus den Viskositätsmessungen wurde noch das Reibungsverhältnis ermittelt. Demnach erscheinen die Kollidonmoleküle als undurchspülte Knäuel, die etwa $^1/_2$ bis $^1/_5$ so lang sind wie gestreckte Moleküle gleicher Masse.

H. Corte (Mannheim)

Hengstenberg, J. und E. Schuch-Ludwigshafen, **Molekulargewichtsbestimmung von Polyvinylpyrrolidonen (PVP) mittels des osmotischen Druckes und der Lichtstreuung in Lösungen.** (Makromol. Chemie **7**, 236, 1952). (22$^3/_4$ S.)

Von einer Reihe PVP-Fraktionen wurden die Molekulargewichte osmotisch und aus der Lichtstreuung bestimmt. Der Vergleich der osmotischen Werte mit den aus den k-Werten nach Finkentscher errechneten Z_η-Werten bestätigte die in der voranstehenden Arbeit von Scholtan zitierte Beziehung $Z_\eta = 1{,}4 \cdot 10^{-5} M^{0{,}70}$ für $10000 < M < 100000$. Aus der Lichtstreuung wurden außerdem die Moleküldimensionen bestimmt. Die PVP-Moleküle sind stark geknäuelt. Der Knäueldurchmesser wurde für $M = 249000$ annähernd zu 360 Å und für $M = 1116000$ zu 930 Å ermittelt. Die B-Werte aus der Lichtstreuung und aus den osmotischen Messungen (B = Steigung der in üblicher Weise gewonnenen Geraden bei der Auftragung der reduzierten reziproken Lichtstreuung bzw. des reduzierten osmotischen Druckes gegen die Konzentration) stimmten nur bei hohen Molekulargewichten überein. Bei niedrigen Molekulargewichten nahmen die B-Werte aus der Lichtstreuung stark zu.

H. Corte (Mannheim)

Ueberreiter, K., H. J. Orthmann und G. Sorge-Berlin-Dahlem, **Fraktionierung und Molekulargewichtsbestimmung von Polyäthylen.** (Makromolekulare Chem. **8**, 21, 1952). (19 S.)

Polyäthylen wurde aus einer 2prozentigen Lösung in Toluol bei 80° C durch n-Propanol fraktioniert gefällt. Durch eine besondere Arbeitstechnik erhielt man flockige bzw. pulverförmige, nicht gequollene, Niederschläge, deren Molekulargewichte im Bereich bis DP = 300 kryoskopisch (in Diphenyl), ab M = 18000 osmotisch (in Dekalin) bestimmt wurden. Die osmotischen Messungen wurden bei 70° C ausgeführt, da Polyäthylen unterhalb 60° praktisch nicht in Lösung gebracht werden kann. Bei der gleichen Temperatur wurde, ebenfalls in Dekalin, die Viskosität im Konzentrationsbereich zwischen 0,06 und 0,30 Vol.-% gemessen. — Auf diese Weise wurden die Molekulargewichtsverteilungskurven von acht technischen Lupolenen aus je 7—10 Fraktionen gewonnen. Für die Beziehung zwischen der Viskositätszahl Z_η und dem Molekulargewicht gilt die Gleichung $Z_\eta = 3{,}873 \cdot 10^{-5} \cdot M_n^{\ 0{,}738}$, wobei M_n das Zahlenmittel der Molekulargewichte bedeutet.

H. Corte (Mannheim)

Edgar, O. B. und E. Ellery-Manchester, **Die Beziehungen zwischen Struktur und Eigenschaften von Polyäthylenterephthalat-Mischpolyestern. Teil I. Schmelzpunkte. Teil II. Übergangstemperaturen zweiter Ordnung.** (J. Chem. Soc. **1952**, 2633 und 2638). (11$^1/_2$ S.)

Zur Aufklärung der deutlichen Unterschiede zwischen aliphatischen und aromatischen Polyestern untersuchten Verff. die Schmelzpunkte und die Temperaturen des Übergangs 2. Ordnung von Mischpolyestern verschiedener Zusammensetzung aus Polyäthylenterephthalat (Fp. 267°) und Polyäthylenadipat (Fp. 47°) bzw. Polyäthylensebacat (Fp. 70°) und bringen diese Werte in Beziehung zur Struktur (Zusammensetzung) der Mischpolyester. Es wurde gefunden, daß die Schmelzpunkte bei beiden Produkten mit bestimmter molarer Zusammensetzung nahezu gleich sind, wenn mehr als 40 Mol-% Äthylenterephthalateinheiten vorhanden sind. Entsprechend zeigen die Röntgendiagramme beider Produkte, daß der Kristallisationsgrad mit den Äthylenterephthalateinheiten zusammenhängt, wobei der amorphe Anteil mit zunehmender Menge der aliphatischen Komponente wächst. Die Beziehung zwischen dem Kristallitschmelzpunkt und dem Molenbruch X der Einheiten, welche die Kristallite bilden (vgl. Flory, J. chem. Physics **17**, 223, 1949), ist bei X-Werten zwischen 1,0 und 0,7 gültig, obwohl die Schmelzpunkte bei kleinen X-Werten niedriger als die berechneten Werte sind. Da die aus der Beziehung von Flory abgeleitete Schmelzwärme pro Äthylenterephthalateinheit (2200 cal) etwa der von aliphatischen Polyestern (ca. 3500 cal) entspricht, ist der hohe Schmelzpunkt von Polyäthylenterephthalat eher auf eine Beschränkung der Kettenbeweglichkeit als auf starke zwischenmolekulare Kräfte zurückzuführen. — Die für die Bestimmung der Schmelzpunkte angewendete Penetrometermethode eignete sich auch für die Ermittelung der Übergangstemperaturen. Bei Mischpolyestern aus Polyäthylenterephthalat mit verschiedenen Mengen an Polymethylendicarbonsäuren ist die Übergangstemperatur eine lineare Funktion der Zahl der p-Phenylengruppen pro 100 aliphatische Kettenatome, d. h. sie hängt deutlich von der Art der 2. Komponente ab. (Nur bei Propylenglykol-(1,2) und Diphenyldicarbonsäure-(4,4′) als 2. Komponenten wurden Abweichungen gefunden.) Auch die Ergebnisse bei der Untersuchung der Übergangstemperaturen zeigen, daß die p-Phenylengruppen nur einen geringen Einfluß auf die zwischenmolekularen Kräfte, aber einen deutlichen Effekt auf die Beweglichkeit der Ketten ausüben. Dieser Versteifungseffekt ist auch für die niedere Kristallisationsentropie (und folglich für den hohen Schmelzpunkt) des Polyäthylenterephthalats verantwortlich.

R. Schäff (Frankfurt/M.)

VIII. Faden- und Folienforschung

a) Allgemeines

Henk H. J., **Einwirkung des Lichtes auf Textilfasern.** (Melliand Textilber. **33**, 488, 1952). (3 S.)

Besprechung der vom Ref. bereits in Kolloid-Z. **114**, 122, 1949 referierten englischen Arbeiten unter besonderer Hervorhebung der die Lichtechtheit der Farbstoffe betreffenden Fragen, ferner einiger verwandter ausländischer Arbeiten sowie eigener Ergebnisse, zu denen leider quantitative Angaben fehlen. Vom Verf. sei im Gegensatz zu Ergebnissen, die Egerton an Baumwolle gewonnen hatte, festgestellt worden, daß die Nachbarschaft von Acetatfarbstoffen auf die Lichtbeständigkeit von Viskosereyon keinen Einfluß habe, und er macht Unterschiede der Oberflächentemperatur für solche Ergebnisse verantwortlich. Aus der Abhandlung könnte man u. U. den Eindruck gewinnen, als ob Acetatfarbstoffe immer die Lichtbeständigkeit von Acetatreyon heruntersetzen, während in Wirklichkeit ebenso oft das Gegenteil der Fall ist. Einige Formulierungen des Verf. sind etwas überspitzt oder müßten durch Versuchsergebnisse quantitativ belegt werden, wie z. B. die Behauptung eines Abbaues der Naturseide allein durch sichtbares Licht, die Behauptung der Unangreifbarkeit von Zellulose, die keine oxydierten Bestandteile ent-

hält, durch Sonnenlicht bzw. die Behauptung des Fehlens eines Absorptionsvermögens für UV. Solche Befunde wären für die Praxis außerordentlich wichtig. Ein Fragezeichen darf wohl auch hinter die Angabe gesetzt werden, daß im Gegensatz zu Egerton Zusatz von Titanoxyd zu Nylon die Lichtbeständigkeit nicht schädige. Es muß in solchen Fällen der Nachweis geführt werden, daß es sich nicht um ein besonders präpariertes Titanoxyd gehandelt hat. Um einen Übersetzungsfehler bei der zitierten Arbeit dürfte es sich handeln, wenn davon die Rede ist, daß Naturseide durch 20tägige Sonneneinwirkung bis zu 40% ihrer ursprünglichen Länge einbüße; gemeint ist wohl Dehnbarkeit statt Länge. Zu der am Schluß der Arbeit gebrachten Tabelle der Lichtempfindlichkeiten muß bemerkt werden, daß die Reihenfolge der Lichtempfindlichkeit unter der Quecksilberlampe häufig anders ist als bei Sonnenbestrahlung. Trotz der genannten Mängel handelt es sich um eine wertvolle Abhandlung, deren Lektüre durchaus zu empfehlen ist.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

Wegener, W.-Osterode, **Belastungsprinzip der zyklisch wiederkehrenden konstanten Dehnungsbegrenzung.** (Melliand Textilber. **33**, 656, 1952). ($4^3/_4$ S.)

Während in früheren Untersuchungen das zeitliche Abklingen der Spannung belasteter Fäden im statischen Versuch verfolgt worden war, werden nunmehr analoge Untersuchungen bei periodisch belasteten Fäden durchgeführt. Verwendet wurde das vom Verfasser in Melliand Textilber. **32**, 604, 1951 beschriebene hochempfindliche und weitgehend trägheitsfrei arbeitende Gerät. Bei geeigneter Auswertung der Meßergebnisse wird für das Abklingen der Spannung auch bei periodischer Belastung die nämliche Gleichung gefunden wie im statischen Fall, jedoch mit anderen Werten der Konstanten. Im statischen Fall ist der Spannungsabfall größer und erfolgt schneller. Der elastische Anteil der Dehnung nimmt in ähnlicher Weise wie die Spannung mit der Zeit ab und geht asymptotisch gegen einen konstanten Endwert.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

Glanzmann, R. und R. Signer-Bern, **Der Aminosäurebestand von Seidenfibroin und von Seidenfibroinfraktionen.** (Makromolek. Chem. 8, 134, 1952). ($5^1/_2$ S.)

Verff. berichten über chromatographische Bestimmungen der Aminosäurezusammensetzung von Seidenfibroin und von dessen Fraktionen (vgl. Makromolek. Chem. **5**, 257, 1951) nach der Methode von Stein und Moore mittels Stärkesäulen. Die gefundene prozentuale Zusammensetzung des Fibroins wird mit Literaturangaben verglichen. Bei den Fibroinfraktionen verschiedener Löslichkeit ändert sich der Aminosäurebestand offensichtlich etwas.

R. Schäff (Frankfurt/M.)

Bell, J. W. und C. S. Whewell-Leeds, **Die Reaktion zwischen Wolle und Nickelammoniumhydroxyd. I. Die Absorption von Nickel durch Wolle aus Lösungen von Nickelammoniumhydroxyd.** (J. Soc. Dyers Col. **68**, 299, 1952). (6 S.)

Von Wolle wird aus Lösungen von Nickelammoniumhydroxyd bis 22% Nickel aufgenommen (der Gewichtszuwachs ist noch höher), ohne daß der N-Gehalt wächst. Die Metallaufnahme wird vom Zustand der Schwefelbrücken wenig beeinflußt, dagegen durch vorherige Acetylierung der Wolle erniedrigt.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

b) Faser- und Fadenzustand

Rånby, B. G.-Uppsala, **Die kolloiden Eigenschaften von Zellulose-Mizellen.** (Discuss. Faraday Soc. **1951**, Nr. 11, 158). (7 S.)

Aus hydrolytisch abgebauter nativer und mercerisierter Holzzellulose sowie Kunstseide wurden durch Peptisation mit destilliertem Wasser Zellulose-Sole gewonnen und im Elektronenmikroskop sowie in der Ultrazentrifuge untersucht. Die Sole enthielten Mizellen, die zum größten Teil aggregiert waren. Die Mizellen enthielten 100—150 Zellulose-Moleküle; ihr Durchmesser lag bei 70 Å, ihre Länge entsprach der aus dem Polymerisationsgrad berechneten Kettenlänge. Die Sole koagulieren bei Zusatz von geringen Mengen Elektrolyt, lassen sich aber durch lösliche Holzpolyosen (γ-Zellulose) stabilisieren.

H. Corte (Mannheim)

Preston, R. D.-Leeds, **Fibrilläre Einheiten in der Struktur nativer Zellulose.** (Discuss. Faraday Soc. **1951**, Nr. 11, 165). (6 S.)

Aus der Zellwand der Alge Valonia läßt sich die Zellulose in Form von Mikrofibrillen von 100 bis 400 Å Durchmesser präparieren. Sie erscheinen unter dem Elektronenmikroskop als flache Bänder von beträchtlicher Länge. Die Fibrillen sind gegen Mineralsäuren sehr widerstandsfähig. Schwefelsäure mit mehr als 1050 g H_2SO_4/Liter verursacht eine Aufteilung der Mizellenstränge in kurze Stücke, ähnlich den von Rånby beschriebenen. (Discuss. Faraday Soc. **1951**, Nr. 11, 158.)

H. Corte (Mannheim)

Rånby, B. G.-Uppsala, **Mercerisierung von Zellulose. I. Eine thermodynamische Diskussion.** (Acta Chem. Scand. **6**, 101, 1952). (15 S.)

Der Übergang von nativer in mercerisierte Zellulose wird durch folgende Effekte charakterisiert: 1. Das Kristallgitter ändert sich von Zellulose I in Zellulose II. 2. Der Kristallinitätsgrad wird erniedrigt. 3. Die Micellarstränge behalten ihre Dicke bei, werden jedoch von 500 Å auf 300—400 Å verkürzt. 4. Die Dichte wird erniedrigt, wahrscheinlich auf Grund der Änderung des Kristallgitters. 5. Die Zellulose wird chemisch nicht verändert. Ein leichter Abbau tritt ein, Verunreinigungen werden extrahiert. 6. Der Vorgang ist exotherm. Die freiwerdende Wärme setzt sich zusammen aus der Benetzungswärme, aus der Reaktionswärme des Alkalis mit der nassen Zellulose und aus der Umwandlungswärme des Kristallgitters. Die letztere beträgt etwa 2 cal/g Zellulose. 7. Die Entropie vermehrt sich. — Die Interpretation dieser Befunde führt zu dem Ergebnis, daß die Umwandlung von nasser nativer in nasse, mercerisierte Zellulose ein exothermer und von selbst verlaufender Vorgang ist. Bei normaler Temperatur ist Zellulose II stabil, Zellulose I metastabil. Daß in der Natur praktisch ausschließlich die letzte gebildet wird, ist nicht als ein einfacher Kristallisationsvorgang zu erklären, sondern läßt den spezifischen Einfluß eines Enzymsystems bei der Entstehung der Zellulose vermuten.

H. Corte (Mannheim)

Rånby, B. G.-Uppsala, **Die physikalische Kennzeichnung von α-, β- und γ-Zellulose.** (Svensk Papperstidn. **55**, 115, 1952). ($9^3/_4$ S.)

Die Skelettsubstanz zweier Fichtenhölzer wurde in der üblichen Weise in die Anteile α-, β- und γ-Zellulose zerlegt: Behandlung mit 17,8%iger NaOH: Rückstand = α-Zellulose. Neutralisation des Filtrats mit HCl: Niederschlag = β-Zellulose. Dialyse des Filtrates gegen

Wasser und Alkohol: γ-Zellulose fällt aus. — Die Fraktionen wurden im Elektronenmikroskop untersucht. α-Zellulose besteht aus Micellarsträngen von 80 Å Weite und undefinierter Länge als letzter morphologischer Einheit. γ-Zellulose zeigt keine Struktur, β-Zellulose ist eine Mischung aus kleinen Partikeln und kurzen Fragmenten der Micellarstränge. β-Zellulose ist also desorganisierte und depolymerisierte α-Zellulose. Beide zeigten das gleiche Kristallgitter der Zellulose II. γ-Zellulose dagegen zeigt eine ganz andere Kristallstruktur und ist ohne morphologische Ausprägung. — Die Zellulosestränge erscheinen gegenüber den anderen Kohlehydraten der Skelettsubstanz als eine reine Phase mit definierter Grenze.

H. Corte (Mannheim)

Rånby, B. G.-Uppsala, **Physikalisch-chemische Untersuchungen an tierischer Zellulose (Tunicin).** (Arkiv för kemi **4**, 241, 1952). ($7^1/_4$ S.)

Die Hüllen einiger Manteltiere (ascidiae) enthalten stickstoffreie Kohlehydrate von ähnlicher Struktur wie Pflanzenzellulose. Wie die Untersuchung im Elektronenmikroskop zeigte, besteht auch diese Substanz aus Micellarsträngen von ca. 100—120 Å Weite (Holzzellulose: 80—100 Å). Im Vergleich zur Holzzellulose wurden noch folgende Unterschiede festgestellt: Der Kristallinitätsgrad ist höher; die Mindestkonzentration an NaOH, die zur Mercerisierung erforderlich ist, ist ebenfalls höher; der Polymerisationsgrad ist von der Größenordnung 4000; die Mizellarstränge sind gegen Mineralsäuren widerstandsfähiger. Ein chemischer Unterschied zwischen tierischer und pflanzlicher Zellulose wurde nicht festgestellt.

H. Corte (Mannheim)

Rånby, B. G.-Uppsala, **Physikalisch-chemische Untersuchungen an Bakterienzellulose.** (Arkiv för kemi **4**, 249, 1952). (7 S.)

Elektronenmikroskopische Untersuchungen an von acetobacter xylinum produzierter Zellulose zeigten, daß diese aus den gleichen Mizellarsträngen von ca. 100 Å Weite aufgebaut ist wie die Pflanzenzellulose. Auch das Verhalten bei der Mercerisierung ist dem der Pflanzenzellulose ähnlich. Der viskosimetrisch gemessene Polymerisationsgrad liegt bei 2600.

H. Corte (Mannheim)

Rånby, B. G.-Uppsala, **Feinstruktur und Reaktionen von nativer Zellulose.** (Inaugural-Dissertation Uppsala 1952). (18 S.)

Zusammenfassung und Diskussion einiger Veröffentlichungen des Verfassers. Den Ausgangspunkt der Arbeiten bildet die elektronenmikroskopische Untersuchung der Feinstruktur von Zellulose verschiedener Herkunft: Holz-, Baumwoll- und Bakterienzellulose sowie Zellulose von Seealgen und Manteltieren. Das morphologische Strukturelement ist in allen Fällen der Mizellenstrang von cirka 100 Å Weite unbestimmter Länge. Er enthält etwa 240 Zelluloseketten. Diese Stränge sind charakteristisch für die Struktur der α-Zellulose, während β- und γ-Zellulose aus Fragmenten solcher Stränge bestehen bzw. amorph, d. h. ohne morphologische Struktur sind. — Die Mizellarstränge stehen in Beziehung zu den sog. kristallinen Bereichen, sind jedoch nicht mit ihnen identisch. Die Tatsache, daß mit chemischen Methoden ein wesentlich niedrigerer, leicht zugänglicher (d. h. amorpher) Anteil gefunden wird (ca. 5—10%) als aus röntgenographischen Messungen (ca. 30—40%), wird damit erklärt, daß die an der Oberfläche der Micellarstränge liegenden Zelluloseketten (das sind etwa 20% in einer Schicht von 5 Å Tiefe) zu einer diffusen Röntgenstreuung Anlaß geben, die die Intensität der Reflexe verringert. — Die chemischen Eigenschaften dieser Mizellstränge wurden mit Hilfe von zwei Reaktionen untersucht: Mercerisierung und Säurehydrolyse. Bei der Mercerisierung wurde der Phasenübergang Zellulose I → II röntgenographisch, elektronenmikroskopisch und mit Hilfe der Wasseradsorption verfolgt und thermodynamisch gedeutet. Die Säurehydrolyse zerteilt die Stränge in einzelne Stücke verschiedener Länge, deren Gewichtsmittel dem viskosimetrisch bestimmten Polymerisationsgrad entspricht. — Besonderes Interesse wurde der Gewinnung von Zellulosesolen gewidmet, die durch Peptisation von Hydrolysaten gewonnen wurden. Sie erwiesen sich als hydrophob, koagulierten bei Elektrolytzusatz, ließen sich jedoch durch gelöste hydrophile γ-Zellulose stabilisieren. — Die Untersuchung wurde ergänzt durch die Aufnahme einiger Molekulargewichtsverteilungskurven, wobei die Holzzellulosen eine stärkere Polydispersität zeigten als die Baumwollzellulosen.

H. Corte (Mannheim)

Mecheels, O., unter Mitwirkung von M. Nopitsch und fünf weiteren Mitarbeitern. **Physiologisch-chemische Eigenschaften der Wolle** (Melliand Textilber. **33**, 275, 1952). 6 S.)

Es wird über Arbeiten berichtet, mit denen sich die Verfasser seit 20 Jahren beschäftigen. Wenn auf die bekannten Schwächen der Wolle hingewiesen wird, so sollte auch hervorgehoben werden, daß diese dem erfahrenen Textilchemiker keine Sorgen mehr bereiten. — Vom hygienischen Standpunkt wird die hohe Bedeutung der Wolle für die menschliche Kleidung betont. Ihr histolog. Aufbau (s. Haselmann und Zahn, Melliand Textilber. **32**, 1, 1951 und referiert in Kolloid-Z. **123**, 168, 1951) und ihr heute allgemein anerkannter chemischer Aufbau finden Erwähnung. — Des letzteren Zusammenhang mit den physiolog. Eigenschaften ist im Wasserhaushalt der Wolle zu erblicken. Auch der isoelektrische Punkt ist in hygien. Beziehung von Bedeutung. Der von verschiedenen Menschen abgesonderte Schweiß zeigt den p_H-Wert 4,7—5,0 und unter bestimmten Bedingungen kann der Schweiß sauer oder auch alkalisch sein. Alle diese Möglichkeiten müssen in Betracht gezogen werden, da der chemische Aufbau es der Wolle erlaubt, nach verschiedenen Richtungen zu reagieren, so z. B. beim Färben und bei der ähnlich erfolgenden Aufnahme des Schweißes oder von Wasserdampf. Beachtlich ist, daß die Wolle aus Luft von verhältnismäßig geringer relativer Feuchtigkeit verhältnismäßig viel Wasser aufnimmt. Je mehr aber in so beschaffener Luft Wasser vom Körper ferngehalten wird, umso trokkener und wärmer fühlt man sich. Aus Luft von hoher rel. Feuchtigkeit nimmt die Wolle dagegen verhältnismäßig wenig Wasser auf, und zwar nur so viel, als sie eben noch nach außen abgeben kann. — Der Wasserhaushalt aller Faserstoffe hängt eng zusammen mit ihrer Wärmerückhaltung. Die Wolle ist infolge ihrer Neigung zum Filzen im Vorteil, denn dabei können sich Hohlräume bilden (Hohlräume in Kunstseide, — R. Haller Text. Prax. **7**, 73, 1952). Die Wärmerückhaltung von Wolle, Baumwolle und Perlon wurde in einer Kältekammer gemessen und Decken aus diesen Fasern verglichen und dadurch die uralte Erfahrung bestätigt, daß Wolle als Wärmeschutz überlegen ist, weil sie den Körper mit einem Luftmantel umgibt. — Die Beförderung des Schweißes durch die Wolle führt zwar zur Füllung ihrer kapillaren Hohlräume, aber leicht geben diese die Flüssigkeit wieder ab. — Die menschliche Haut scheidet nicht nur Wasser und Schweiß, sondern auch Duftstoffe ab. Die Wolle scheint eine gewisse Geruchsbindung (wahrscheinlich infolge ihrer Hohlräume)zu besitzen. — Durch

jede Art einer zweckentsprechenden Reinigung wird die Wolle wieder in ihren ursprünglichen wertvollen Zustand zurückversetzt. —

Leider verfällt die Ausdrucksweise in text.-chem. Veröffentlichungen immer mehr und mehr. Es ist bedauerlich, wenn dieses Übel auch noch verschlimmert wird. So auch hier, z. B. durch die Ausdrücke „geringe Feuchträume", „niedere Feuchtatmosphären" oder der Satzteil „Je mehr Wasseraufnahme... eine Faser besitzt" (!). Und was soll der Ausdruck „Färbesäure"?

Kurt Brass (Prag, z. Zt. Lindau)

Pinte, C.-Lyon, **Quellung und Quellungsanisotropie von Kunstseide** (Melliand Textilber. **33**, 699, 1952). (6 S.)

Verfasser mißt den Quellwert sowohl nach der Zentrifugenmethode wie auch nach der von ihm neu eingeführten Diazomethanmethode, welche den Bruchteil der methoxylierten Hydroxylgruppen der Zellulose, d. h. die reaktionsfähigen Hydroxylgruppen als maßgebend für die Quellung (in Wasser) ansieht. Die Quellungswerte nach der Diazomethanmethode sind niedriger als nach der Zentrifugiermethode. Die Längsquellung der Fasern nimmt linear mit dem Wassergehalt zu, ist aber begrenzt, die Querquellung ist dagegen unbegrenzt. Durch Erhöhung der Verstreckung beim Verspinnen wird die Quellungsanisotropie vergrößert (und der Gewichtsquellwert vermindert), beim oxydativen Abbau nimmt die Quellungsanisotropie dagegen ab wie auch etwas beim Dämpfen (wie auch der Gewichtsquellwert). Bei der Hitzebehandlung unter Druck wird die Gesamtquellung vermindert, die Quellungsanisotropie aber praktisch nicht geändert.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

Stam, P. B., R. F. Kratz und H. J. White jr.-Princeton, N. J., **Die Quellung von Menschenhaar in Wasser und Wasserdampf.** (Text. Res. J. **22**, 448, 1952). (18 S.)

Die Quellung wird einerseits bei wechselnder Belastung, andererseits bei wechselnder Dehnung in Abhängigkeit vom Wassergehalt untersucht, und zwar bei der einen Versuchsreihe mit zunehmendem Wassergehalt, bei der andern mit abnehmendem; sie wird sowohl aus der Gewichtsänderung wie aus der Änderung der Abmessungen ermittelt (es werden nur Haare von nahezu zylindrischem Querschnitt für die Untersuchung benutzt). Die spezifischen Volumina von Wasser und trockenem Haar verhalten sich nicht additiv, sondern es findet anscheinend bei der Quellung eine Kontraktion statt. In feuchter Luft (60 bzw. 90% rel. Feuchtigkeit) wird bei kleinen Dehnungen eine Abnahme des Volums beobachtet (schwache konstante Belastung vorausgesetzt), bei stärkeren Dehnungen aber Zunahmen. Unter Wasser werden nur Zunahmen des Volumens mit zunehmender Dehnung gefunden. Da die Deutung der Effekte Schwierigkeiten macht, werden strukturelle Einflüsse (abweichendes Verhalten der Randpartien) erwogen.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

Mercer, E. H.-Melbourne, **Die Superkontraktion von Keratin.** (Text. Res. J. **22**, 476, 1952). ($3^3/_4$ S.)

Verf. hatte festgestellt, daß die Superkontraktion der Wolle begleitet ist von einer Superkontraktion interzellulärer Makrofibrillen. Er prüfte nun, ob auch die nur mit dem Elektronenmikroskop zu fassenden Mikrofibrillen hieran beteiligt sind. Für die Prüfung wurden die Disulfidbrücken der Wolle reduziert und die SH-Gruppen durch Äthylierung geschützt. Sodann werden durch Pepsinverdauung die Makrofibrillen freigelegt. Das elektronenmikroskopische Bild zeigte, daß die Mikrofibrillen nach der Superkontraktion schraubenförmig gewunden, die Makrofibrillen also sozusagen gezwirnt waren. Verf. ist der Meinung, daß es nicht nötig ist, als Erklärung für die Superkontraktion eine Faltung der Moleküle anzunehmen.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

Mukherjee, S.M., J. Sikorski und H. J. Woods-Leeds, **Micellarstruktur nativer Zellulose.** (Nature **167**, 821, 1951). (3 S.)

In Anlehnung an die Säurehydrolyse zu Rånbys und Ribis „Micell-Sol" werden von Baumwolle und Ramie kolloide Lösungen mit Partikeln von 500—2500 Å Länge und 50:150 oder 200 Å im Querschnitt und aus Hydrolysaten früherer Dispersitätsgrade durchsichtige, spröde Filme mit höherer Orientierung und Kleinwinkelstreuungs-Anisotropie dargestellt. Die Auswertung der Röntgenogramme führt zu blättchenförmigen Mizellen, wie sie höchstens bei Tunicin (parallel zur Mantelebene) gefunden wurden und Kratky, Hermans, Kast, Treiber u. a. nur für Hydratzellulose sichergestellt haben.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

d) Textilveredlung und Färberei

Arnold, H., **Prüfung wasserabweisender Eigenschaften von Regen-Oberkleidung,** (Melliand Textilber. **33**, 323, 1952) ($1^1/_2$ S.)

Über die neuere Art und Weise, Gewebe derart zu behandeln, daß sie Wasser abweisen, habe ich schon in Kolloid-Z. **113**, 118 (1949) berichtet. Insbesondere erwähnte ich auch die Arbeiten von Schuyten (Textile Research J **18**, 396 u. 440 (1948) sowie die Regenprüfer und die Prüfung des Widerstands von Geweben gegen Wasser. — Der Verfasser vergleicht und prüft die Methoden, die bis zum Krieg bekannt waren, nämlich 1. Wasserdruck-, 2. Beregnungs-, 3. Tauch- und 4. Netz-Proben. Zu 1) gehören Muldenversuche (a), Schopperverfahren (b) und Dahlemer Verfahren (c); zu **2** der Einzeltropfversuch (a) und die Beregnung (b); zu **3** das Eßlinger (a) und das Beckersche Verfahren (b) sowie die Quellwertbestimmung (c). Dazu wird festgestellt: Die Netzproben (4) und die Verfahren 2a entfallen ganz, da sie zu viel Zeit beanspruchen. Die Methoden 1a—1c werden als richtige Gradmesser für eine neuzeitliche Imprägnierung nicht anerkannt, weil die letztere zu Stoffen führen soll, die das Wasser nicht eindringen lassen und deren Poren dennoch nicht verstopft sind. Der Ausdünstung des Trägers muß ein Abzug geschaffen werden. Als brauchbar in diesem Sinne werden die Prüfungen 2b —3c angesehen. Als einfachste Art, die Wasseraufnahme zu prüfen, wird ein amerik. Verfahren empfohlen, das sich an 3c anschließt. Selbstverständlich wird von jeder Imprägnierung Beständigkeit in der Wäsche verlangt.

Kurt Brass (Prag, z. Zt. Lindau)

Caspar, E. C.-Basel, **Bestimmung des Weißgrades optisch aufgehellter Textilien.** (Melliand Textilber. **33**, 518, 1952). (4 S.)

Um die Wirkung der sog. optischen Bleichmittel zu bestimmen, ist sowohl eine Intensitätsmessung wie eine Messung der Farbzusammensetzung erforderlich. Der Verf. bedient sich einer colorimetrischen, völlig automatisch erfolgenden Messung nach der Null-Methode mit Hilfe eines „elektronischen Ultra-Photometers" nach Dr. Sigrist. Die Probe wird mit diffusem UV-haltigem Licht (Philips-Kino-Projektionslampe + Philips-Philora-UV-Lampe) zugleich mit Magnesiumkarbonat als Vergleichsmaterial bestrahlt und das reflektierte Licht beider Materialien in raschem Wechsel (Flimmer-

methode zwecks Ausschaltung der Einflüsse von Schwankungen der Lichtquelle und der Photozellencharakteristik) auf die Photozelle gelenkt. Die Monochromatisierung geschieht, um nicht zu geringe Lichtausbeuten zu haben, mit Hilfe von Interferenzfiltern.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

IX. Biologie und Physiologie

a) Pflanzen- und Tierstoffe und -Strukturen

Lorand, L.-Leeds, **Fibrin-Peptid: Neue Gesichtspunkte der Fibrinogen-Fibrin-Umwandlung.** (Nature **167**, 992, 1951). (2 S.)

Fibrin ist nicht das soilide Reaktionsprodukt während der Gerinnung, sondern nach chromatographischen Befunden scheint es, daß an der Oberfläche ein Peptid auftritt, welches unter Säurehydrolyse eine Reihe Aminosäuren hauptsächlich des sauren und neutralen Typs hervorbringt und weder Tyrosin noch Tryptophan enthält. Beim Gerinnen mit Thrombin wird ein bestimmter Anteil der Fibrinogenmolekel abgespalten (das sog. Fibrin-Peptid) und ist neben Fibrin auch präparatorisch zu erhalten.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Tonzig, S. und F. Trezzi-Milano, **Die Ascorbinsäure und die Strukturviskosität des Plasmas.** (Nuov. Giorn. bot. Ital. **57**, 515, 1950). (20 S.)

Die Ascorbinsäure setzt im Gegensatz zu Auxin die Viskosität herab, wie aus Untersuchungen der Plasmolyse-Form und -Zeit an Oberhautzellen von Lupinus und Ricinus und nach Dunkelversuchen bzw. Untersuchungen an etiolierten Pflanzen oder ascorbinsäurearmen Organen innerhalb bestimmter Grenzen proportional der Zunahme an Ascorbinsäure gefunden wird.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Li, Ch. H., L. Ash und H. Papkoff-Berkeley (California), **Reinigung der adrenocorticotropen Peptide durch Verdrängungschromatographie.** (J. Am. Chem. Soc. **74**, 1923, 1952). ($2^1/_2$ S.)

Durch peptische Verdauung von Schaf-ACTH-Protein werden adrenocorticotrope Peptide erhalten, welche mit Trichloressigsäure fraktioniert werden. Der Niederschlag, welcher zwischen 5 und 25% Trichloressigsäure gebildet wird, enthält praktisch die ganze ACTH-Aktivität. Er wird näher untersucht und einer weiteren Reinigung unterzogen. — Durch partielle Hydrolyse bleibt die hormonale Wirksamkeit erhalten, wenn die Hydrolyse mit 6,0 n HCl bei 37° C nach 6 Stunden abgebrochen oder wenn beim Erwärmen auf 100° C die Molarität der Salzsäure von 0,2 nicht überschritten wird. Durch peptische oder tryptische Verdauung geht die Aktivität verloren. Bei vollständiger Hydrolyse werden alle bekannteren Aminosäuren gefunden. — Eine Anreicherung der Aktivität wird durch Verdrängungschromatographie an Holzkohle-Infusorienerde (1:9) erreicht. Als Träger werden die normalen Alkohole C_8—C_{10} verwendet. Sie werden gelöst in 50%igem Äthanol, welcher 0,1 n HCl enthält. Eine Fraktion mit der 10—20fachen Aktivität kann dadurch gewonnen werden. Diese Substanz verhält sich in der Ultrazentrifuge noch nicht homogen, ihr durchschnittliches Molekulargewicht beträgt 2000. Der Gehalt an Histidin, Lysin, Arginin, Valin und Threonin hat zugenommen; Methionin und Tyrosin fehlen dagegen völlig.

M. Schönenberger (Marburg/L.)

Lukowsky, G. und H. Netter-Kiel, **Zur Theorie der K-Schwelle und zur Ionen-Aktivität im Zellinnern.** (Naturwiss. **39**, 240, 1952). (1 S.)

Die Anwendung der Methode von Küsel und Netter (ebenda S. 239) auf das Froschpräparat ergibt eine lineare Abhängigkeit des in die Muskelfaser aufgenommenen K von dem K-Gehalt der Lösung: ein Befund, der nur mit der Conway-Vorstellung verständlich wird. Weiter läßt sich aus bekanntem Aktivitätsfaktor der Außenlösung für K der des Muskelinnern abschätzen; er ergibt sich in guter Übereinstimmung mit Schätzungen aus dem nichtlösenden Anteil des Faserwassers (dabei die Mitwirkung des HCO_3, noch nicht ausreichend berücksichtigt).

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Dialer, K.-Basel, **Zur Charakterisierung von pathologischen Serumproteinen mit der Ultrazentrifuge.** (Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **55**, 525, 1951). (4 S.)

Die Anwendung der Ultrazentrifuge kann die elektrophoretischen Ergebnisse pathologischer Serum- und Uroproteine ergänzen. — Im Normalserum kommt in variablen Mengen von wenigen Prozenten ein β_1-Globulin vor, welches von J. L. Oncley als die 20-S-Komponente identifiziert worden ist. Ihre Vermehrung in pathologischen Seren manifestiert sich in der Elektrophorese als gewöhnliche Hyperglobulinämie. Der Nachweis solcher „Makroglobuline" kann eindeutig dagegen mit der Ultrazentrifuge erbracht werden. In der Gruppe Plasmozytom-Leukämie liegt der Anteil an der 20-S-Komponente sehr nahe an 25%. — Die Auswertung der 7-S-Komponente, welche normalerweise den Hauptteil der Globuline: das gesamte γ-Globulin, etwa die Hälfte des β-Globulins sowie das α_2-Globulin enthält, bringt bei Hyperglobulinämien keine Befunde, welche nicht schon aus der Elektrophorese hervorgehen. Am X-Protein, welches sich elektrophoretisch wie ein β_1-Globulin verhält, wurden bisher in der Ultrazentrifuge keine pathologischen Veränderungen festgestellt. — Das gesamte Albumin und etwas α_1- und β_2-Globulin sedimentieren mit 4,5 Svedberg-Einheiten. Eine Vermehrung dieser Komponente beim Myelomtyp deutet darauf hin, daß sich in diesen Seren noch pathologische Globuline von der ungefähren Größe des Albumins befinden. In einem Fall konnte ein solches Globulin isoliert werden. Im Urin desselben Patienten wurde ein Bence-Jones-Protein nachgewiesen, dessen Molekulargewicht gerade der Hälfte von dem des pathologischen Globulins entspricht. Die elektrophoretische Beweglichkeit beider Proteine war die gleiche, das Verhältnis Ladung: Masse hat sich also nicht geändert. Auch die molaren Reibungsfaktoren ergaben ein Achsenverhältnis 2:1. Anscheinend wird hier ein Protein in zwei gleiche Teile gespalten und auf diese Weise nierenfähig gemacht. — Ähnliche Abbauvorgänge wurden an Hämozyaninen und am Tabakmosaikvirus beobachtet, ein weiteres Beispiel stellt die Prothrombin-Thrombin-Umwandlung dar.

M. Schönenberger (Marburg/L.)

Dornberger-Schiff, K.-Berlin-Buch, **Einige Strukturmodelle für kristallisierte Eiweißstoffe in kritischer Beleuchtung.** (Z. phys. Chemie **199**, 350, 1952). (19 S.)

Die ersten Modelle für die Struktur von Eiweißkörpern gehen auf die Röntgenuntersuchung von Einkristallen des Insulins durch D. Hodgkin-Crowfoot zurück. Diese führte zu Patterson- (oder Vektor-) Diagrammen dieser Kristallstruktur. Einige der vorgeschlagenen Modelle werden auf ihre qualitative und buantitative Übereinstimmung mit den Patterson-Diagrammen überprüft. — Das Modell von G. Scheibe besteht aus vier parallel zur Basisebene und übereinanderliegenden Platten pro primitive rhomboedrische Elementarzelle, das Jordansche Modell, ebenfalls für das kristallisierte Insulin, ist aus drei übereinanderliegenden Platten pro Elementarzelle zusammengesetzt. Die Projektionen der Einzelplatten auf die Basisebene

beider Modelle sind kristallographisch einander ähnlich. Für das Tabakmosaikvirus stellte P. Jordan ein Modell auf, dem Röntgendiagramme von J. D. Bernal und I. Fankuchen zugrunde liegen und das auch aus übereinanderliegenden Platten aufgebaut ist. Alle drei Modelle konnten mit den experimentellen Röntgendaten nicht in Einklang gebracht werden. Hingegen gelang es J. C. Kendrew beim Pferde-Metmyoglobin, die Kristallstruktur bis zum einzelnen Kettenmolekül aufzuklären. Bei den Faserproteinen werden Polypeptidketten angenommen, die entweder in der Richtung der Faserachse gestreckt oder um diese Achse geschraubt oder gefaltet sind. Auch in den globulären kristallisierten Proteinen werden solche langgestreckten Ketten vermutet, und zwar in einer solchen Anordnung, daß jedes Molekül mehrere parallel zueinanderliegenden Stücke enthält, sei es, daß diese einer in langen Stücken gefalteten einzigen Kette oder mehreren, durch Nebenvalenzen verbundenen verschiedenen Ketten angehören. Diese Annahme wurde im Falle des Pferde-Methämoglobins durch das dreidimensionale Patterson-Diagramm von Perutz bestätigt. — Analog ergab die Vektoranalyse nach Patterson, daß das Pferde-Metmyoglobin aus zueinander parallel in der (201)-Richtung liegenden Ketten besteht. Kendrews Modell für die Anordnung der Polypeptidketten im Myoglobin zeigt unter bestimmten Voraussetzungen eine gute Übereinstimmung der kristallographischen mit den röntgenographischen Daten.

M. Schönenberger (Marburg/L)

Carpenter, F. H., G. P. Hess und Ch. H. Li-Berkeley (California), **Verteilungsstudien am peptischen Teilhydrolysat des adrenocorticotropen Hormons.** (J. Biol. Chem. **197**, 7, 1952).

Eine Reihe von Lösungsmittelpaaren wurde für die Gegenstromverteilung des peptischen Teilhydrolysates aus adrenocorticotropem Hormon vom Schaf und Schwein untersucht, um die biologisch aktive Substanz anzureichern. Durch das System 2,4,6-Collidin-Wasser wurde eine achtfache Reinigung erreicht.

M. Schönenberger (Marburg/L.)

Virtanen, E. I.-Helsinki, **Über die enzymatische Polypeptidsynthese.** (Makromolekulare Chem. **6**, 94, 1951). ($9^1/_2$ S.)

Die Bildung von sogenanntem Plastein in Zeinhydrolysaten durch kristallisiertes Pepsin wurde näher untersucht. Während bei den Reaktionen: Aminosäuren → Dipeptide oder: Aminosäure + Dipeptide → Tripeptide das Gleichgewicht weitestgehend auf der Seite der Hydrolyse liegt, ist von den Tetrapeptiden ab eine enzymatische Polypeptidsynthese möglich. Die Tetra-, Penta- und Hexapeptide bilden über lösliche Zwischenpeptide (8-12-Peptide) unlösliche Polypeptide oder Plastein (36-100-Peptide). Die Abnahme des Aminostickstoffs entspricht dem ausgefällten Plasteinstickstoff. Geht die Synthese dagegen von 8-9-Peptiden aus, so vermindert sich der Aminostickstoff nur wenig, obwohl die Plasteinfällung groß ist. Liegen im Mittel 10- oder noch größere Peptide vor, nimmt der Aminostickstoff bei der Plasteinbildung sogar zu. Diese Unterschiede der Stickstoffbilanz beruhen darauf, daß gleichzeitig mit der Synthese eine Hydrolyse stattfindet, die um so größer ist, je größer die Peptide des Hydrolysates sind. Es wird angenommen, daß auch in der Zelle die Polypeptidsynthese aus kleineren Peptiden stattfindet.

M. Schönenberger (Marburg/L.)

Zahn, H.-Heidelberg, **Über den Feinbau einiger Proteine.** (Angew. Chem. **64**, 295, 1952). (13 S.)

Nach einer Erläuterung einiger Grundbegriffe wie globuläre und fibrilläre Proteine, α- und β-Proteine, wird ein Überblick über Bildung und Aufbau vornehmlich der Faserproteine unter Berücksichtigung eigener Untersuchungen und der neuesten Literatur gegeben. Der Unterschied zwischen einem globulären und einem fibrillären Protein wird nicht wie bisher in der Gestalt der einzelnen Peptidketten gesehen (gefaltet bzw. gestreckt), sondern in der Art der Aggregation der Moleküle (in Schichten bzw. linear).

M. Schönenberger (Marburg/L.)

Wieland, Th. und L. Wirth-Heidelberg, **Papierchromatographische Analyse der durch Erhitzen mit Alkali gebildeten Zersetzungsprodukte von Serin, Threonin und Cystein.** (Chem. Ber. **82**, 468, 1949).

Werden die Aminosäuren Serin und Threonin mit heißgesättigtem Barytwasser erhitzt, so bilden sich Glykokoll, Alanin und α-Aminobuttersäure, während unter den gleichen Bedingungen beim Cystein die Kohlenstoffkette erhalten bleibt und über eine Umaminierungsreaktion nur die Sulfhydrylgruppe zum Alanin abgespalten wird. Die gebildeten Aminosäuren werden papierchromatographisch getrennt und identifiziert, der Reaktionsmechanismus wird erörtert.

M. Schönenberger (Marburg/L.)

Westphal, U., Ott, H. und P. Gedigk-Tübingen, **An welche Komponenten der Serumproteine ist das Bilirubin gebunden.** (Z. physiol. Chem. **285**, 200, 1950). (7 S.)

Mit Hilfe der Elektrophorese wurde die Bindung von Bilirubin an die Serumfraktionen bei in-vitro-Ansätzen und bei ikterischen Seren anschaulich dargestellt. — In Seren mit relativ geringem Bilirubingehalt wurde der Farbstoff stets an Albumin, aber nicht an Globulin gebunden festgestellt. In stärker ikterischen Seren ließ sich dagegen auch eine Bindung an α_2- bzw. β-Globulin nachweisen. Diese Befunde ergaben sich an nativen hochikterischen Seren und an Normalseren, denen in vitro Bilirubin zugesetzt war. Das in vitro zugefügte Bilirubin gibt unabhängig von der Bindung an eine bestimmte Proteinfraktion stets praktisch nur die indirekte Reaktion. — Bei pathologischen Seren fand sich sowohl am Albumin als auch am β-Globulin direkt reagierendes Bilirubin. Beide Serumfraktionen sind also imstande, Bilirubin „direkt" und „indirekt" zu binden.

H. E. Schultze (Marburg/L.)

X. Nahrungsmittel (einschließlich Gärungserzeugnisse)

Dubouloz, P.-Marseille, **Verhinderung des Ranzigwerdens der Fette.** (Oleagineux **7**, 465, 1952). ($6^1/_2$ S.)

Verf. beschreibt die verschiedenen Vorgänge der Fettverderbnis und gibt Nachweismethoden an. Das Ranzigwerden wird beschleunigt durch besonders große Oberfläche im Verhältnis zum Volumen, durch erhöhte Temperatur, durch Licht- und Sauerstoffeinfluß. Ebenso ist dafür maßgeblich die Zusammensetzung der Triglyceride, der Gehalt an Metallen, Chlorophyll und ähnlichen Stoffen. Stoffe, die die Autoxydation verhindern, sind Phenole und Säuren, die Antioxygene unterstützen. Die Wirkung letzterer soll auf der Zerstörung von Peroxyden, auf Kettenverkürzung, auf Isomerisation, auf innerer Oxydoreduktion u. a. beruhen. Sehr wirksam sind Tocopherole. Die beste Konzentration von α-Tocopherol ist 1—2/10000. Werden diese Werte überschritten, so wirken die Tocopherole prooxygen. Das Glycosid von Sesamöl ist besonders wirksam. Über seine Giftigkeit ist noch nichts bekannt. Gossypol aus Baumwollsaatöl ist ebenfalls wirksam, aber giftig. Von chemischen Wirkstoffen sei hervorgehoben die Nordihydroguajare-

tinsäure. Besonders erwähnt werden auch die von Diemair und Fox sowie Täufel aus Hafer gewonnenen Lipoproteine. Äthyl-, Propyl-, Octyl-, Duodecyl- und Octodecyl-Ester von Gallussäure sind brauchbare Antioxydantien. Sehr wirksam ist t-Butylhydroxyanisol. — Von Säuren entfalten Zitronensäure, Ascorbinsäure, besonders als Palmitinester, gute antioxygene Wirkung. Von Aminosäuren ist das Methionin geeignet. Die Lecithine haben einen schwächeren Einfluß; Carotin wirkt im Licht oxydationsfördernd, in der Dunkelheit hemmend.

B. Roßmann (Wiesbaden)

XV. Metallforschung (einschließlich Sintermetalle)

Franssen, H.-Oberhausen (Rhld.), **Pulvermetallurgische Herstellung von Buntmetallhalbzeug** (Metall **6**, 444, 1952). ($1^1/_2$ S.)

Behandelt wird insbesondere die Herstellung endloser Preßlinge, die durch Zusammenwalzen von Pulvern zu Bändern geringer Dicke und eine nachfolgende Sinterbehandlung erhalten werden. Bei der Verarbeitung von Eisenpulver ergaben sich Schwierigkeiten für den Ofenbau, während die Herstellung von Buntmetallblechen von 1mm Stärke und darüber auf diesem Wege möglich war. — Durch gemeinsames Formieren verschiedener Werkstoffe oder durch Aufsintern von Pulvern auf festen Grundlagen kann man zu endlos plattierten Werkstoffen kommen.

F. Peters (Hagen)

Schroeder, W.-Thale, **Massenteile aus Sintereisen und Sinterstahl.** (Technik **7**, 304, 1952). (7. S.)

Über die Gewinnung von Eisenpulver, das Pressen der Formkörper und den Sintervorgang wird einleitend ein Überblick gegeben. Für Formteile aus Sintereisen und Sinterstahl ergeben sich im wesentlichen zwei Anwendungsgebiete: Erzielen bestimmter Eigenschaften, die auf dem Gießwege oder Schmelzwege nicht erreichbar sind, z. B. porige Struktur, und wirtschaftliche Herstellung einbaufertiger Massenteile, die durch hohe Endgenauigkeiten gekennzeichnet sind.

F. Peters (Hagen)

XVII. Laboratoriumsverfahren

a) Methoden und Geräte

Bennhold, H., E. Kallee und E. Roth-Tübingen, **Autoradiographisches Verfahren zur qualitativen papierelektrophoretischen Auftrennung kleiner und kleinster Eiweißmengen.** (Z. Naturforsch. **7b**, 324, 1952). (1 S.)

Sera normaler Eiweißkonzentrationen lassen sich auftrennen und bei Jodierung des Serums auf den Jodeinbau ebenso wie Gewebshomogenisate untersuchen, bei Gebrauch von verdünntem Serum bedarf es der hier angegebenen Maßnahmen. Quantitativer Auswertung der Beweglichkeit der Banden markierter Sera steht die Abhängigkeit der Gradation entsprechend dem Bunsenschen und dem Schwarzschildschen, nicht dem Lambert-Beerschen Gesetz entgegen.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Wieland, I.-Frankfurt/M. **Elektrophorese.** (Chemie **3**, 289, 1952). (5 S.)

Beschreibung der Methodik und der apparativen Ausführung der Elektrophorese, insbesondere von Eiweißkörpern. Die von Tiselius, Antweiler, Wieland und Fischer (Papierelektrophorese) entwickelten Apparaturen werden kurz behandelt.

F. Peters (Hagen)

b) Analyse

Levy, R.-Lyon, **Neue Fortschritte und Möglichkeiten der modernen, organischen, quantitativen Mikroanalyse.** (Bull. Soc. Chim. de france **7**—8, 672, 1952) ($15^1/_2$ S.)

Verf. gibt ausführliche Vorschriften über Methodik und Geräte folgender Mikromethoden: Bestimmung des Stickstoffs nach Dumas; Bestimmung des Sauerstoffs nach Zimmermann und Unterzaucher; Bestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff nach Pregl-Zimmermann und nach Unterzaucher; Bestimmung von Stickstoff und Wasserstoff nach Wurzschmitt; Bestimmung von Halogenen mit Veraschung nach Wurzschmitt u. Zimmermann und Weiterbestimmung nach eigener Methode des Verf. (Die Silberhalogenide werden hierbei durch elektrometrische Titration bestimmt); Bestimmung des Schwefels nach Zimmermann; Bestimmung des aktiven Wasserstoffs nach W. Schöninger; Bestimmung der Carbonyl-Gruppe nach W. Schöninger, H. Lieb und K. Gassner; Mikrobestimmung des Amido-und a-Amino-Stickstoffs nach H. Renard und P. Deschamp.

W. Stamm (Frankfurt/M.)

XVIII. Industrielle Verfahrenstechnik

Lindemann, H.-Sins (Aargau), **Erfahrungen bei der Herstellung von Zellmaterial.** (Kunststoffe **42**, 9, 1952). ($3^1/_2$ S.)

Verf. berichtet über Erfahrungen bei der Herstellung von Zellmaterial auf Basis von Kautschuk und thermoplastischen Kunststoffen, wie Polyvinylchlorid. Zellkörper aus Kunststoffen können gegenüber denen aus Kautschuk eine wesentliche größere Bedeutung gewinnen, wenn man jene mit der gleichen Sicherheit (hinsichtlich gleichmäßiger, einwandfreier Zellbildung und maßgerechter Formstücke) wie Zellkautschuk herstellen kann. Zudem müssen aus wirtschaftlichen Gründen Treibmittel vollkommen ausgeschaltet werden.

R. Schäff (Frankfurt/M.)

Lober, F.-Leverkusen, **Entwicklung und Bedeutung von Treibmitteln bei der Herstellung von Schaumstoffen aus Kautschuk und Kunststoffen.** (Angew. Chem. **64**, 65, 1952). (11 S.)

Verf. bespricht die Entwicklung der Herstellung von Schwamm- und Zellkautschuk und von Schaumstoffen auf Kunststoffbasis und gibt einen Überblick über die zur Verwendung kommenden anorganischen und organischen Treibmittel.

R. Schäff (Frankfurt/M.)

Für die Schriftleitung verantwortlich: Für Originalarbeiten Prof. Dr. F. H. Müller, Marburg/Lahn und für Referate Prof. Dr. Lothar Hock, Marburg/Lahn
Anzeigenverwaltung: Dr. Karl Niedermeyer, Frankfurt a. M.-West, Georg-Speyer-Straße 76
Verlag von Dr. Dietrich Steinkopff, Darmstadt, Holzhofallee 35
Satz und Druck bei W Carl Winter, Darmstadt

MITTEILUNGEN
DER
KOLLOID-GESELLSCHAFT

Sitz der Gesellschaft: Köln-Brück, Wiehler Straße 7. — Geschäftliche Korrespondenz: Prof. Dr. H. Thiele, Kiel, Hardenbergstraße 16 — Wissenschaftliche Korrespondenz: Prof. Dr. H. Erbring, Köln-Brück, Wiehler Straße 7 — Zahlungen sind zu richten auf Postscheckkonto: Kolloid-Gesellschaft e. V. Postscheckkonto Hamburg Nr. 50489.

Neue Folge Nr. 6 *November 1952*

Vereine und Tagungen

Am 17. 10. 1952 fand in Köln eine Sitzung des Vorstandes der Kolloid-Gesellschaft statt. Anwesend waren die Herren Prof. Erbring, Prof. Horst F. Müller, Prof. Scheele, Prof. Thiele und Dr. Prosch. Die nächste Tagung der Kolloid-Gesellschaft wird voraussichtlich Mitte September 1953 in Hamburg in zeitlichem Zusammenhang mit der Tagung der GdCh stattfinden. Wie bisher soll eine größere Tagung alle zwei Jahre abgehalten werden. In den dazwischen liegenden Jahren sollen künftighin kleinere Tagungen über spezielle Themen veranstaltet werden.

Am 24. 6. 1952 erfolgte die Grundsteinlegung für die neue Bibliothek der Freien Universität Berlin, welcher das Auditorium maximum und Hörsäle angeschlossen sind.

Am 15. 9. 1952 fand in Bad Homburg eine Mitgliederversammlung der GdCh-Fachgruppe Wasserchemie statt.

Am 3. 10. 1952 fand in der Paulskirche zu Frankfurt die 75 Jahrfeier des Verbandes der chemischen Industrie statt. Es sprachen der Präsident W. A. Menne, Bundeskanzler Dr. Adenauer, Prof. Dr. W. Klemm und Prof. Dr. Heisenberg.

Die Jahrestagung und Hauptversammlung der Lichttechnischen Gesellschaft fand vom 9.—10. 10. 1952 in Hannover statt.

Am 9. 10. 1952 veranstaltete die Gesellschaft Deutscher Chemiker in Emil Fischers Geburtsstadt Euskirchen bei Köln eine Gedenkfeier.

Vom 13.—16. 10. 1952 fand in Düsseldorf die Kunststofftagung verbunden mit einer Ausstellung statt.

Am 17. 10. 1952 fand eine Arbeitstagung der GdCh-Fachgruppe Analytische Chemie in Bonn statt.

Der GdCh-Ortsverband Harz plant, gemeinsam mit dem Gmelin-Institut den nächsten Glausthaler Chemietag am 13. 4. 1953, dem 100. Todestag von Leopold Gmelin, zu veranstalten und mit einer Gmelin-Gedächtnisfeier und einer Gmelin-Gedächtnisausstellung zu verknüpfen. Es ist geplant, die Ausstellung zuerst in Clausthal zu zeigen und dann in den Geburtsort Gmelins nach Göttingen zu verlegen.

Eine General-Diskussion der The Faraday Society, London, über „Gleichgewichts-Eigenschaften von Nicht-Elektrolyten und nichtelektrolytischen Lösungen" wird in der Royal Instution, London W 1, vom 16.—18. 4. 1953 abgehalten werden.

Die TH Dresden feiert im Juni 1953 ihr 125-jähriges Bestehen. Alle ehemaligen Schüler werden gebeten, daran mitzuwirken.

Vom 29. 7.—4. 8. 1953 wird in in Stockholm und vom 5. 8.—7. 8. 1953 in Upsala der XIII. Internationale Kongreß der reinen und angewandten Chemie stattfinden. Im Anschluß daran wird in Upsala ein Symposium der makromolekularen Chemie gehalten. Auskünfte erteilt: XIIIth International Congress of Pure and Applied Chemistry, Stockholm 70, Schweden.

Personalnachrichten

Am 1. 10. 1952 beging Dr. Dr. e. h. Erich Konrad sein 25-jähriges Dienstjubiläum bei den Farbenfabriken Bayer, Leverkusen. Für seine zahlreichen Verdienste wurde Dr. Konrad 1950 die Justus-von-Liebig-Gedenkmünze verliehen. Die Deutsche Kautschukgesellschaft wählte ihn bei ihrer Neugründung 1951 wiederum zum 1. Vorsitzenden.

Direktor Dr. Fritz Gajewski, Mitglied der Geschäftsleitung der Dynamit AG vormals Alfred Nobel, feierte am 31. 10. 1952 sein 40-jähriges Dienstjubiläum.

Direktor Dr. Harry Meyer, Anorgana Gendorf, feierte am 1. 10. 1952 sein 25-jähriges Dienstjubiläum.

Prof. Dr. Walter Reppe wurde das große Verdienstkreuz mit Stern verliehen.

Dozent Dr. K. Krenkler wurde zum apl. Professor an der TH Stuttgart ernannt.

Prof. Dr. J. Schmidt-Thomé, apl. Prof. für anorgan. Chemie, hat sich an die Universität Frankfurt umhabilitiert.

Prof. Dr. H. Rheinboldt, Sao Paulo, wurde zum Honorarprofessor an der Universität Bonn ernannt.

Prof. Dr. H. Hartmann wurde auf den Lehrstuhl Physikal-Chemie an die Universität Frankfurt berufen.

Prof. Dr. Lothar Hock wurde ein Lehrauftrag für Physikal-Chemie an der Justus-v.-Liebig-Hochschule Gießen erteilt.

Die Mitglieder der Kolloid-Gesellschaft erhalten die KOLLOID-ZEITSCHRIFT zum Vorzugspreis mit 20% Ermäßigung

Prof. Dr. Heinrich Hopf, Mainz, wurde zum o. Prof. für organ.-chem. Technologie an die TH Zürich berufen als Nachfolger von Prof. Dr. Fierz.

Die Venia legendi für Chemie erhielt Dr. H. Stetter und Dr. J. Goerdeler an der Universität Bonn.

Prof. Dr. H. A. Stuart ist ab Wintersemester 1952/53 zum Gastprofessor an der Universität Mainz bestellt worden.

Dr. phil. Ph. Siedler, langjähriger Abteilungsvorstand und Prokurist der IG-Farbenindustrie, vollendete am 21. 9. 1952 sein 75. Lebensjahr.

Prof. Dr. K. Dimroth, Marburg, hat den Ruf auf das Ordinariat für Chemie an der Universiät Marburg angenommen.

Prof. Dr. W. Walcher, Marburg, hat den Ruf auf das Ordinariat für Physik als Direktor des I. Physikal. Instituts der Universität Göttingen angenommen.

Prof. Dr. e. h. Ruzicka, Zürich, vollendete am 13. 9. 1952 sein 65. Lebensjahr.

Prof. Dr. E. Schrödinger, Dublin, vollendete am 12. 8. 1952 sein 65. Lebensjahr.

Prof. Dr. K. F. Bonhoefer, Direktor des MPI für physikalische Chemie, Göttingen, ist zum Vorsitzenden der Kommission für Kinetik chemischer Reaktionen in der Internationalen Union ernannt worden.

Prof. Dr. med. H. Rein, Göttingen, hat den Ruf als Leiter des Instituts für Physiologie am MPI für Medizin. Forschung, Heidelberg, angenommen.

Prof. Dr. K. Täufel, Dir. des Inst. für Lebensmittelchemie der Humboldt-Univers. Berlin und stellv. Dir. des Inst. für Ernährungsforschung Podsdam-Rehbrücke, begeht am 10. 12. 1952 den 60. Geburtstag.

Prof. Margot Goehring, planm. a. o. Prof. an der Univers. Heidelberg, erhielt einen Ruf an das Ordinariat für anorgan. Chemie und als Direktor des I. Chem. Inst. der Humboldt-Univers. Berlin.

Prof. Dr. G. Hesse, Extraordinarius an der Univers. Freiburg, hat den Ruf auf das Ordinariat für organ. Chemie an der Univers. Erlangen als Nachfolger von Prof. Dr. R. Pummerer angenommen.

Privatdoz. Dr. H. M. Rauen, Frankfurt/M., wird im Wintersemester vertretungsweise die Leitung des Physiolog.-Chem. Inst. der Univers. Marburg übernehmen.

Emerit. Prof. Dr. Dr. h. c. O. Diels, Kiel, Nobelpreisträger für Chemie 1950, wurde von der "Real sociedad Espanola des Fisica y Quimica" in Madrid zum Ehrenmitglied ernannt.

Prof. Dr. C. Correns, Ordinarius für Mineralogie und Petrographie und Direktor des Sedimentpetrographischen Inst. der Univers. Göttingen, wurde zum Vizepräsidenten der "International Association of Sedimentology" ernannt.

Prof. Dr. J. Mattauch, Direktor des MPI für Chemie, Mainz, wurde zum Honorarprof. für Atomphysik an der Universität Mainz ernannt.

Prof. Dr. Theodor Wieland, Dir. des Inst. für organ. Chemie der Univers. Frankfurt, wurde vom Senat der Max-Planck-Gesellschaft zum auswärtigen wissenschaftl. Mitglied des Inst. für Chemie am MPI für Medizin. Forschung in Heidelberg ernannt.

Dr. S. A Waksmann, Direktor des Inst. für Mikrobiologie an der Rutgers-Univers. New Brunswick, New Jersey (USA), wurde "für seine Entdeckung des Streptomycins, des ersten wirkungsvollen Antibioticums gegen Tuberkulose" der Nobelpreis für Medizin 1952 verliehen.

Prof. Niels Bohr, Kopenhagen, wurde zum Ehrendoktor der Universität Aberdeen promoviert.

Prof. Dr. W. Heisenberg, Göttingen, wurde zum Vizepräsidenten des Europäischen Rates für Kernphysik gewählt.

Neuanmeldungen

Dr. phil. Aron K. Dey, Chemical Laboratories University of Allahabad, Allahabad, India.

Prof. Dr. Hans Zocher, Departamento da Producao Mineral, Avenida Pasteur, Rio de Janeiro, Argentinien.

Prof. Dr. H. Hamdi, University of Cairo, Giza, Ägypten.

Todesfälle

Am 14. 8. 1952 verstarb Herr Wilhelm Merck, Teilhaber der Firma E. Merck, Darmstadt.

Prof. Dr. G. Keppeler, ehem. Direktor der Techn.-chem. und Torfinstitutes an der TH Hannover, ist am 21. 8. 1952 verstorben.

XV. Verhandlungsbericht der Kolloid-Gesellschaft

Kolloid-Tagung Köln 1951

Sonder-Ausgabe der Kolloid-Zeitschrift, Band 126

Herausgegeben von **Prof. Dr. Hans Erbring,** Vorsitzender der Kolloid-Ges. Köln/Rhein

Der Band enthält sämtliche in der »Kolloid-Zeitschrift« veröffentlichten Referate, angemeldeten Vorträge und Diskussionen der 15. Hauptversammlung (2. Nachkriegstagung) der Kolloid-Gesellschaft in Köln am 29. und 30. September 1951

IV, 228 Seiten mit 177 Abbildungen, 1952 - Preis: brosch. DM 30,–

Ende 1952 erscheint:

AUFGABENSAMMLUNG

zu „Die Thermodynamik des Wärme- und Stoffaustausches in der Verfahrenstechnik“ (1949)

Von Dr. Ing. **Werner Matz,** Frankfurt/Main-Höchst

Etwa XII, 160 Seiten mit 100 gelösten Aufgaben und 29 Abb., ca. DM 16,–

Die demnächst erscheinende Aufgabensammlung ist aus dem Bedürfnis heraus entstanden, zu dem in der Thermodynamik vorgetragenen Stoff eine Anwendung der Theorie an praktischen Beispielen zu zeigen. Es ist im allgemeinen nicht möglich, trotz gründlichen Studiums irgendeines thermodynamischen Problems aus der Verfahrenstechnik sofort ganz allgemein die Nützlichkeit der vorgetragenen Lehre für technisch wichtige Aufgaben der Industrie zu erkennen. Diese besondere Betrachtungsweise soll in den hundert gestellten Aufgaben eingeübt werden und der Blick für die Anwendung der Thermodynamik soll dadurch geschärft werden. Die Sammlung bringt eine wohl erwogene Auslese von sowohl leichten als auch schweren und sehr schweren Aufgaben, deren Lösungen in ganz einfacher und ausführlicher Weise vorgetragen werden. Auch in der Aufgabensammlung ist der Stoff nach denselben Gesichtspunkten geordnet wie im Hauptbuch, so dass sich der Inhalt in sechs Kapitel einteilen lässt. Der oberste Grundsatz bei der Abfassung der Aufgabensammlung war es, möglichst solche Aufgaben ausführlich zu behandeln, die in der Industrie häufig an den Betriebsingenieur und den Betriebschemiker herantreten, aber meist aus Mangel an Zeit nicht erschöpfend genug behandelt werden können.

VERLAG DR. DIETRICH STEINKOPFF · DARMSTADT

Die organischen Fluorverbindungen in ihrer Bedeutung für die Technik

Von Prof. Dr. **Günther Schiemann**

Direktor des Instituts für Technische Chemie der Universität Istanbul
a. o. Prof. an der T. H. Hannover

(Technische Fortschrittsberichte Band 52)

VIII, 221 Seiten mit 8 Abbildungen, 1951, Brosch.: DM 24,—, Ganzl.: DM 26,—

Die reiche Erfahrung des Verfassers auf dem Fluor-Gebiet kommt in dieser kritisch geschriebenen Monographie vorteilhaft zur Geltung. Es ist eine Darstellung entstanden, welche für den wissenschaftlich wie für den technisch interessierten Organiker von großem Wert ist.

Angewandte Chemie

Diese wertvolle Zusammenfassung mit umfangreichem Patent- und Schrifttumsverzeichnis der wichtigsten Ergebnisse der Chemie organischer Fluorverbindungen und ihrer technischen Anwendungen, gibt einen knappen, aber erschöpfenden Überblick über ein neues Gebiet.

VDI-Zeitschrift

VERLAG DR. DIETRICH STEINKOPFF · DARMSTADT

FEB 16 1953
FILED IN STACKS

Soeben erschien:

Einführung in die Stöchiometrie

Von

Dr. Paul Nylen
Professor d. Techn. Hochschule
Stockholm

Dr. Nils Wigren
Rektor d. Staatl. Gymnasiums
Visby

5. und 6. durchgesehene und vermehrte Auflage

XII, 218 Seiten, 2 Abb. mit 535 Aufgaben und Lösungen
mit einsteckbarer vierstelliger Logarithmentafel (1952).
Preis: Karton. DM 12,—

Endlich ist der bewährte NYLEN-WIGREN in ergänzter und durchgearbeiteter Neuauflage wieder da!
Die sichere Beherrschung des stöchiometrischen Rechnens ist für das gesamte chemische Arbeiten unerläßlich. Hierzu will das Buch verhelfen, indem es den Anfänger in vorbildlich klarer und übersichtlicher Weise in die Begriffe und Gesetze chemischen Denkens und Handelns einführt, die behandelten Themen mit sorgfältig ausgewählten, wirklichkeitsnahen Fragestellungen und Beispielen erläutert, sowie deren rechnerische Lösung mit didaktisch notwendiger Ausführlichkeit und klarer Begründung und Erklärung aufzeigt.
Bei aller Ausführlichkeit und leichter Verständlichkeit hat das Buch durch knappe prägnante Ausdrucksweise die für eine moderne Einführung notwendige Kürze des Umfanges. Verschiedene Register und eine vierstellige Logarithmentafel sind für den praktischen Gebrauch besonders wertvoll. Sämtliche Termini technici, Abkürzungen und Zeichenerklärungen sind nach den derzeit gültigen typographischen Regeln dargestellt.

Aus dem Inhalt:

Atomgewichtstabelle — **Drei Grundgesetze der Stöchiometrie — Aufstellung chemischer Reaktionsformeln — Die quantitative Bedeutung der chemischen Formel — Die Berechnung der empirischen Formel einer chemischen Verbindung — Berechnung der Gewichtsmengen bei chemischen Umsetzungen — Die Gasgesetze;** Gasgemische, Molekulargewichtsbestimmungen auf Grund der Gasgesetze, Thermische Dissoziation — **Das Volumen der Gase bei chemischen Umsetzungen — Äquivalent- und Atomgewichte der Elemente — Der Gehalt von Lösungen — Maßanalyse (Volumetrie);** Neutralisationsmethoden, Oxydations- und Reduktionsmethoden — **Osmotischer Druck;** Dampfdruckerniederung, Siedepunkterhöhung, Gefrierpunkterniederung, Elektrolytische Dissoziation—**Elementaranalyse — Indirekte Analyse — Gasanalyse — Massenwirkungsgesetz;** Elektrolytische Dissoziation, Verteilungssatz — **Elektrochemie,** Faradays elektrolytisches Gesetz, Elektrolytische Leitfähigkeit, Überführungszahl, Elektrodenpotentiale — **Thermochemie,** Reaktionswärme bei konstantem Volumen, Reaktionswärme bei konstantem Druck, Verschiebung des Gleichgewichts bei Temperaturänderung — Antworten und Anweisungen — Register für die Nummern gewählter Aufgaben — Stichwortverzeichnis — Vierstellige Logarithmentafel.

VERLAG DR. DIETRICH STEINKOPFF · DARMSTADT